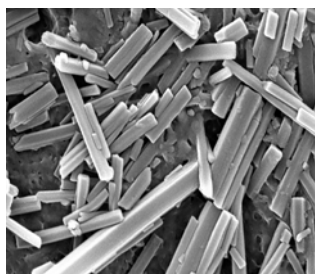
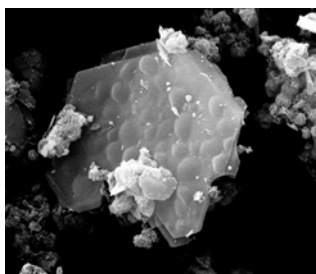
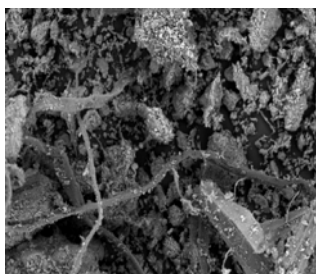


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**

**Facultad de Ciencias  
Departamento de Geología y  
Geoquímica**



**Valorización de un residuo industrial procedente  
de la industria papelera como material puzolánico**



**TESIS DOCTORAL**

Presentada por:  
**Dña. Olga Rodríguez Largo**

Dirigida por:  
**Dr. D. Moisés Frías Rojas**  
**Dra. Dña. M<sup>a</sup> Isabel Sánchez de Rojas Gómez**

**Madrid, 2007**



# **UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**

## **Facultad de Ciencias**

### **Departamento de Geología y Geoquímica**



### **Valorización de un residuo industrial procedente de la industria papelera como material puzolánico**

Tesis Doctoral presentada por:  
Dña. Olga Rodríguez Largo.

Dirigida por:  
Dr. D. Moisés Frías Rojas.  
Dra. Dña. M<sup>a</sup> Isabel Sánchez de Rojas Gómez.

**Madrid, 2007**

## Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todos los que me han ayudado y apoyado en la realización de esta Tesis Doctoral.

A mis directores de Tesis, Maribel Sánchez de Rojas y Moisés Frías, por su inestimable apoyo, comprensión, amistad y como olvidarlo por todo lo que me han enseñado a lo largo de estos años.

A mi tutora Rosario García, del departamento de Geología y Geoquímica de la Universidad Autónoma de Madrid, por sus irremplazables consejos, humor y paciencia.

A M<sup>a</sup> Luz Fernández por su amistad, su confianza, sus enseñanzas y sus ánimos, sin los que me hubiera sido mucho más difícil concluir este trabajo.

A Raquel Vigil de la Villa, miembro del departamento de Geología y Geoquímica de la Universidad Autónoma de Madrid, quiero darle especialmente las gracias por todo lo que me ha enseñado, sobre todo en las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, sin ella esta Tesis no hubiera sido posible.

Al Profesor D. Phil Banfill, integrante de la Universidad Heriot Watt, Edinburgh, por su apoyo y dedicación durante mi estancia allí, y por supuesto por transmitirme una parte de su enorme conocimiento sobre la reología.

Al Instituto Eduardo Torroja, lugar donde he llevado a cabo la presente Tesis, y a todos los que allí trabajan, porque aunque no todos han colaborado directamente en este proyecto, me han hecho estos años más agradables.

Al grupo de Síntesis, Caracterización y Estabilidad de Materiales, en especial a todo su personal investigador: D. Ángel Palomo, D<sup>a</sup> Francisca Puertas, D<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Teresa Blanco, D<sup>a</sup> Sagrario Martínez, D. Tomás Vázquez, D<sup>a</sup> Sara Goñi y D. Rafael Talero, así como al resto de sus integrantes, D<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Mar Alonso, D. José Luis García, D. Alfredo Gil, D<sup>a</sup> Ana Guerrero y D<sup>a</sup> Dolores Hernández.



A mis compañeros del departamento Alberto, Ana, Belén, Celia, César, Inés, Irene, Isabel, Javier, Joana, M<sup>a</sup> José, María, Marta, Nuria, Paula y Sergio, por todos los ratos divertidos que me han hecho pasar, sin ellos no hubiera podido con todo.

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de la beca que ha hecho posible esta investigación, y por la financiación del proyecto MAT2003-06479-C03-01, donde se enmarca mi Tesis.

A las empresas Holmen Paper Madrid, S.L., por la facilitación del residuo utilizado durante la realización de este proyecto, y Lafarge-Asland por su participación en dicho proyecto.

A Iñigo Vegas, de la Fundación LABEIN, por la participación en el proyecto, y sus consejos y aportaciones durante todo este tiempo, y sobre todo por la ayuda que siempre ha estado dispuesto a prestarme.

A todos mis amigos, de los que espero no olvidarme ninguno, Ana, Asun, Beatriz, Carlos, Carlota, Carmen, Clara, David, Elvira, Franky, Javi, Jorge, Macarena, Michel, Patricia, Raquel, Silvana, por aguantarme y apoyarme durante tantos años.

Deseo agradecer muy especialmente a Julián todo su apoyo y cariño desde que inicié la andadura en la investigación, siempre me ha animado a continuar, incluso en momentos que yo no veía la manera de hacerlo. Muchas gracias por estar siempre ahí.

Y por último a mi madre, Emy, y mi hermana, Carmen, que siempre me han animado y ayudado a continuar, y como no, a Blady, que me animado a su manera.



## RESUMEN DE LA TESIS

En el presente trabajo se estudia por primera vez la valorización de un residuo procedente de la industria papelera para la obtención de una puzolana activa. Este estudio se ha centrado en cuatro aspectos fundamentales: caracterización del lodo de papel, condiciones de activación y caracterización de los lodos calcinados, estudios en sistemas de cal y estudios en pastas de cemento.

La caracterización del lodo de papel establece que está compuesto por calcita, caolinita, talco y clorita, además de materia orgánica.

Se ha determinado que es necesario realizar una calcinación para activar las propiedades puzolánicas del lodo de papel. Esta calcinación se llevó a cabo a 700°C durante 2 horas de permanencia en el horno (LPC1), 700°C durante 5 horas (LPC2), 750°C, 2 horas (LPC3), 750°C, 5 horas (LPC4) y finalmente 800°C durante 2 horas (LPC5).

La caracterización de los lodos calcinados establece que la calcita presente en el lodo inicial va desapareciendo con el aumento de las condiciones de calcinación, hasta desaparecer completamente en el caso de mayor temperatura (LPC5). El talco y la clorita, por el contrario, aumentan su porcentaje. En todos los lodos calcinados se detecta metacaolinita, producto que presenta propiedades puzolánicas.

Las características principales de los lodos calcinados son: elevada área superficial y alta luminosidad, factor a tener en cuenta para su posible adición al cemento blanco.

En los estudios en sistemas de cal, se ha comprobado que todos los lodos calcinados presentan una acusada actividad puzolánica, aunque el que presenta una mayor actividad a primeras edades, es el lodo calcinado a 700°C, durante 2 horas (LPC1).

Los productos que se forman en la reacción puzolánica que tiene lugar entre los lodos calcinados y el hidróxido cálcico, son zeolitas (a primeras edades de reacción), silicoaluminatos cálcicos con estructuras tipo hidrotalcita,

---

aluminatos cálcicos hidratados, geles CSH y stratlingita. La formación de stratlingita se favorece al aumentar las condiciones de calcinación.

Cuando los lodos calcinados se incorporan a las pastas de cemento (en un 10 y 20% en peso), los productos hidratados que se forman son similares a los obtenidos en los sistemas de cal, es decir, geles CSH, aluminatos cálcicos hidratados, y silicoaluminatos cálcicos tipo hidrotalcita.

La adición de los lodos calcinados a las pastas de cemento aumenta el esfuerzo de cizalla umbral que se produce en estas pastas, sobre todo cuando se emplea la adición del 20%, lo que empeora su reología. Este esfuerzo de cizalla umbral aumenta con las condiciones de calcinación.

La influencia de los lodos calcinados en las resistencias mecánicas (cuando se realizan probetas de dimensiones 1x1x6 cm) da lugar a una pérdida de resistencia al aumentar el tiempo de curado. Esta evolución negativa se debe a los efectos del contenido de carbonato cálcico en los lodos. Además hay que añadir, que en los lodos calcinados a mayores temperaturas, la concentración de calcita presente disminuye, o incluso desaparece, por lo que en el lodo aumenta la concentración de cal libre (CaO). Este CaO aumenta la demanda de agua y da lugar a portlandita, que no tiene propiedades hidráulicas, y por tanto no contribuye al aumento de las resistencias.

La adición de los lodos calcinados a las pastas de cemento Pórtland, supone un refinamiento de la distribución del tamaño de poro, que es más acusada en las pastas con un 20% de adición.

Finalmente se ha comprobado que la adición del lodo calcinado LPC1 (calcinado a 700°C durante 2 horas) a las pastas de cemento Pórtland, en un porcentaje del 20%, es la más favorable respecto a los parámetros estudiados (reología, resistencias mecánicas y porosidad), y es la condición más adecuada para su futuro uso como adición puzolánica al cemento Pórtland.

---

## SUMMARY OF THE THESIS

In the following survey, the valorisation of an industrial by-product from the paper industry in order to obtain an active pozzolan, have been analysed. This survey has been focused on four main parts: characterization of the paper sludge; activation process and characterization of the calcined paper sludges; hydrated lime system studies and cement pastes studies.

The paper sludge characterization establishes that it is composed by calcite, kaolinite, talc and chlorite, as well as organic matter.

It has been determined the necessity of calcining the paper sludge in order to activate its pozzolanic properties. This calcinations has been carried out at 700°C for 2 hours of permanence in furnace (LPC1), 700°C for 5 hours (LPC2), 750°C, 2 hours (LPC3), 750°C, 5 hours (LPC4), and eventually 800°C for 2 hours (LPC5).

The calcined paper sludge characterization establishes that calcite disappear with the increase of calcining conditions, until its complete disappearance in LPC5. On the contrary, talc and chlorite increase its percentage. Metakaolinite is detected in all the calcined paper sludges. This product presents pozzolanic properties.

The main characteristics of calcined paper sludges are: high surface areas, and high luminosity, that makes them be a suitable addition to use with white cement.

The hydration lime system studies, it has been checked all the calcined paper sludges show a noticeable pozzolanic activity, although the calcined paper sludge that presents a higher activity, is the one calcined at 700°C for 2 hours (LPC1).

The products formed in the pozzolanic reaction between calcium hydroxide and calcined paper sludges, were zeolites (at first ages of reaction), hydrotalcite like compounds, calcium aluminate hydrates, calcium silicate hydrates (CSH) and stratlingite. The stratlingite formation favours when increasing the calcining conditions.

---

The main products formed in cement pastes (with the addition of 10 and 20% of calcined paper sludges) are similar than the ones formed in the pozzolanic reaction, CSH, calcium aluminate hydrates, and hydrotalcite like compounds.

The presence of calcined paper sludge in cement pastes, increase the yield stress, in particular the 20% addition. This yield stress increase with the calcining conditions.

The influence of calcined paper sludges in mechanical strength (1x1x6 cm prismatic specimens) causes the lost of strength with the curing time. This adverse evolution is due to the presence of calcium carbonate. In paper sludges calcined at high temperatures, calcium carbonate content decrease or even disappear, with the consequent increase of calcium oxide (CaO) content in the calcined paper sludges. This CaO increase the water demand, and reacts with water to produce calcium hydroxide, that does not have hydraulic properties, and therefore does not contribute to the increase of strength.

Blended pastes containing calcined paper sludges exhibit a refinement of pores sizes, higher in cement pastes containing 20% of calcined paper sludge.

Finally, it has been showed that the addition of 20% LPC1 to cement pastes, is the best regarding to studied parameters (rheology, mechanical strength and porosity), and the calcining conditions used in LPC1 (700°C, 2 hours) are the favourable one for using this by-product as pozzolanic addition to Portland cement.

---

*A mi padre, Arturo,  
a quien le hubiera gustado mucho llamarme “doctora”.*





	Página
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1. POLÍTICA MEDIO AMBIENTAL EN LA UNIÓN EUROPEA .....	2
1.2. CEMENTO .....	7
1.2.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS .....	7
1.2.2. CEMENTO PÓRTLAND.....	9
1.2.3. MEDIDAS PARA MINIMIZAR EL IMPACTO DE LA FABRICACIÓN DEL CEMENTO SOBRE EL MEDIO AMBIENTE.....	11
1.3. ADICIONES .....	15
1.3.1. TIPOS DE ADICIONES.....	15
1.3.2. ADICIONES PUZOLÁNICAS.....	16
1.4. METACAOLÍN.....	22
1.5. LODOS DE PAPEL .....	30
 <b>CAPÍTULO 2: OBJETIVOS .....</b>	 <b>41</b>
2.1. OBJETIVO GENERAL .....	42
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	42
 <b>CAPÍTULO 3: TÉCNICAS, MÉTODOS Y MATERIALES ..</b>	 <b>44</b>
3.1. TÉCNICAS Y MÉTODOS INSTRUMENTALES.....	45
3.1.1. ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX) ....	45
3.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	46
3.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ANÁLISIS POR ENERGÍAS DISPERSIVAS (EDX).....	48
3.1.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE GASES POR EL MÉTODO BET .....	49
3.1.5. ESPECTROMETRÍA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS LÁSER (DRL) ..	51
3.1.6. ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE .....	53
3.1.7. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG).....	56
3.1.8. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	57
3.1.9. POROSIMETRÍA DE MERCURIO.....	58
3.1.10. MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD PUZOLÁNICA .....	59
3.1.11. DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD PLÁSTICA DE LAS PASTAS DE CEMENTO .....	61
3.1.12. ELABORACIÓN Y CURADO DE LAS PASTAS .....	62

3.2. MATERIALES .....	64
3.2.1. CEMENTO PÓRTLAND.....	64
3.2.2. HIDRÓXIDO CÁLCICO.....	66
3.2.3. LODO DE PAPEL .....	66
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>68</b>
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL LODO DE PAPEL .....	69
4.1.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA .....	69
4.1.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y MORFOLÓGICA .....	71
4.1.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	71
4.1.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS POR ENERGÍAS DISPERSIVAS (SEM/EDX).....	73
4.2. CALCINACIÓN DEL LODO DE PARTIDA .....	75
4.2.1. CONDICIONES DE CALCINACIÓN DEL LODO DE PARTIDA.....	75
4.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS LODOS CALCINADOS .....	77
4.2.2.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA .....	77
4.2.2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICA.....	79
4.2.2.2.1 SUPERFICIE ESPECÍFICA BET .....	79
4.2.2.2.2 ESPECTROMETRÍA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS LÁSER.....	80
4.2.2.2.3 COORDENADAS COLORIMÉTRICAS .....	83
4.2.2.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y MORFOLÓGICA ....	85
4.2.2.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) .....	85
4.2.2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS POR ENERGÍAS DISPERSIVAS (SEM/EDX).....	88
4.2.2.3.3 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO (ATD/TG).....	92
4.2.2.3.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	97
4.3. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD PUZOLÁNICA EN EL SISTEMA LODOS CALCINADO/CAL.....	99
4.3.1. ACTIVIDAD PUZOLÁNICA.....	101
4.3.2. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN EN BASE DE CAL .....	105
4.3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	105
4.3.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS POR ENERGÍAS DISPERSIVAS.....	115
4.3.2.2.1. Resultados obtenidos mediante SEM.....	115

4.3.2.2.2. Análisis de los resultados obtenidos mediante EDX .....	126
4.3.2.3. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO .....	140
4.3.2.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	146
4.3.3. MODELIZACIÓN DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN .....	150
<b>4.4. COMPORTAMIENTO DE LAS PASTAS DE CEMENTO CON ADICIÓN DE LOS NUEVOS MATERIALES PUZOLÁNICOS.....</b>	<b>152</b>
4.4.1. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN EN BASE CEMENTO	153
4.4.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	153
4.4.1.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS POR ENERGÍAS DISPERSIVAS (SEM/EDX).....	167
4.4.1.2.1. Cemento patrón .....	167
4.4.1.2.2. Cemento patrón con la adición de LPC1 (700°C, 2 horas) ....	168
4.4.1.2.3. Cemento patrón con la adición de LPC2 (700°C, 5 horas) ....	172
4.4.1.2.4. Cemento patrón con la adición de LPC3 (750°C, 2 horas) ....	175
4.4.1.2.5. Cemento patrón con la adición de LPC4 (750°C, 5 horas) ....	178
4.4.1.2.6. Cemento patrón con la adición de LPC5 (800°C, 2 horas) ....	180
4.4.1.2.7. Análisis de los resultados obtenidos mediante EDX .....	183
4.4.1.3. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO .....	198
4.4.1.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	207
4.4.2. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LAS PASTAS CON ADICIÓN .....	211
4.4.3. INFLUENCIA DE LOS LODOS CALCINADOS EN LAS RESISTENCIAS MECÁNICAS .....	215
4.4.4. INFLUENCIA DE LOS LODOS CALCINADOS EN LA MICROPOROSIDAD DE LAS PASTAS CON ADICIÓN .....	221
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>230</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>236</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>253</b>
ANEXO I: MICROGRAFÍAS OBTENIDAS POR SEM.....	254
ANEXO I.1: MICROGRAFÍAS DEL LODO INICIAL .....	255
ANEXO I.2: MICROGRAFÍAS DE LOS LODOS CALCINADOS .....	256

ANEXO I.3: MICROGRAFÍAS DEL SISTEMA LODO CALCINADO/CAL.....	259
ANEXO I.4: MICROGRAFÍAS DEL SISTEMA LODO CALCINADO/CEMENTO.....	273
ANEXO II: RESULTADOS EDX.....	310
ANEXO II.1: ANÁLISIS EDX DEL LODO INICIAL .....	311
ANEXO II.2: ANÁLISIS EDX DE LOS LODOS CALCINADOS .....	311
ANEXO II.3: ANÁLISIS EDX EN SISTEMAS LODO CALCINADO/CAL.....	313
ANEXO II.4: ANÁLISIS EDX EN SISTEMAS LODO CALCINADO/CEMENTO.....	324

## NOMENCLATURA

C: CaO

S: SiO<sub>2</sub>

A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

F: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

H: H<sub>2</sub>O

$\bar{S}$ : SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

C<sub>3</sub>S, A: silicato tricálcico, alita

C<sub>2</sub>S, B: silicato dicálcico, belita

C<sub>3</sub>A: aluminato tricálcico

C<sub>4</sub>AF: fase ferrítica

CH: Ca(OH)<sub>2</sub>, portlandita

CSH: silicato cálcico hidratado

C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>: aluminato tetracálcico 13-hidrato

C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>: aluminato dicálcico octahidratado

C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>, St: stratlingita, Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)(OH)<sub>10</sub> · 2,5H<sub>2</sub>O

AS<sub>2</sub>, MK: metacaolinita, Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

C<sub>4</sub>AC $\bar{C}$ H<sub>11</sub>: monocarboaluminato tetracálcico

Ca: calcita, CaCO<sub>3</sub>

HT: compuestos tipo hidrotalcita

Ze: zeolitas

---



# **CAPÍTULO 1:**

# **INTRODUCCIÓN**

# **1. INTRODUCCIÓN**

La preocupación tanto de la sociedad, como de las instituciones, por los daños causados al medio ambiente se ha incrementado en las últimas décadas. Anualmente, se producen en la Unión Europea 2000 millones de toneladas de residuos, cantidad que aumenta cada año un 10 %. De la misma manera, las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de los hogares y de los transportes, han crecido, así como el consumo de energías contaminantes y de los recursos.

Por tanto, uno de los focos de atención de la Unión Europea, es la protección del medio ambiente. Está fuera de toda duda que el desarrollo de la UE no puede basarse en el agotamiento de los recursos naturales y el deterioro del medio ambiente.

Las medidas tomadas por la Unión Europea para intentar frenar y disminuir la contaminación del medio ambiente se describen a continuación.

## **1.1. POLÍTICA MEDIO AMBIENTAL EN LA UNIÓN EUROPEA**

Las primeras acciones para paliar el deterioro creciente del medio ambiente practicadas en la UE tuvieron lugar en 1972, cuando se limitó la contaminación mediante normas, principalmente en materia de gestión de residuos y contaminación del agua y del aire.

En la actualidad está vigente el VI Programa de Acción en materia de Medio Ambiente, aprobado en Julio de 2002. Este plan seguirá activo hasta el final del año 2010 y con él la UE intentará dar un enfoque estratégico en vez de legislativo, como había sucedido en programas anteriores.



El VI Programa propone cinco ejes prioritarios de acción estratégica:

- 1) Mejorar la aplicación de la legislación en vigor.
- 2) Integrar el medio ambiente en otras políticas.
- 3) Colaborar con el mercado.
- 4) Implicar a los ciudadanos.
- 5) Considerar el medio ambiente en decisiones relativas al ordenamiento y gestión del territorio.

Y se centra en cuatro ámbitos de acción prioritarios:

- A. El cambio climático
- B. La biodiversidad
- C. La salud
- D. La gestión de recursos naturales y residuos

De estos cuatro ámbitos están directamente relacionados con el objeto de esta Tesis Doctoral el referente al cambio climático y la gestión de recursos naturales y residuos, pues estos dos temas son los que más preocupan al sector de la construcción y concretamente, a la industria cementera.

### **El cambio climático**

El cambio climático está ligado a las emisiones de gases de efecto invernadero, sobre todo dióxido de carbono, por lo que se hace imprescindible reducir la emisión de este tipo de gases. Para conseguirlo se aceptaron, en 1992, el Convenio Marco de las Naciones Unidas sobre los cambios climáticos y años más tarde, en 1997, el Protocolo de Kyoto. Los firmantes de dicho protocolo se comprometieron a reducir sus emisiones de gases con efecto invernadero en, por lo menos, un 5% respecto al nivel de 1990 durante los años 2008-2012. En la primavera de 2002, la Comunidad Europea aprobó y ratificó el Protocolo de Kyoto. A pesar de la negativa de algunos países industrializados a comprometerse con los acuerdos, éste entró en vigor en febrero de 2005, tras ser aceptado por Rusia.

La finalidad de la Unión Europea, a corto plazo, es alcanzar estos objetivos. A más largo plazo, hasta el año 2020, sería necesario reducir dichas emisiones entre el 20 y el 40 %.

Para esto se han puesto en marcha dos medidas:

- el mecanismo de vigilancia de las emisiones de gases de efecto invernadero, según el cual los Estados miembros informan todos los años de la situación en su país y de las medidas previstas en este ámbito
- el sistema de comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero, que establece derechos nacionales sobre la emisión y crea un mercado sobre los mencionados derechos para que así las empresas puedan reducir sus emisiones de manera económicamente viable.

También en relación con el uso de energías, la UE tiene como objetivo la eficiencia energética y el desarrollo de energías renovables.

### **La gestión de recursos naturales y residuos**

La UE pretende reducir la cantidad final de residuos generados en un 20% hasta 2010 y en un 50% antes de 2050.

En este ámbito geográfico se generan, aproximadamente, 1800 millones de toneladas de residuos cada año, de los que 40 millones son calificados como peligrosos. Se prevé un aumento de desechos superior al 40% antes de 2020. Las principales fuentes de residuos son la agricultura, la construcción, la industria, la minería y las zonas urbanas. El almacenamiento de estos residuos no es una solución viable y su destrucción tampoco resulta satisfactoria debido a las emisiones que entraña y a los residuos extremadamente concentrados y contaminantes.

En la Figura 1.1 se representa el ciclo del flujo de los materiales, sobre él se muestran las vías en las que se generan residuos, se produce el reciclado, y las emisiones.

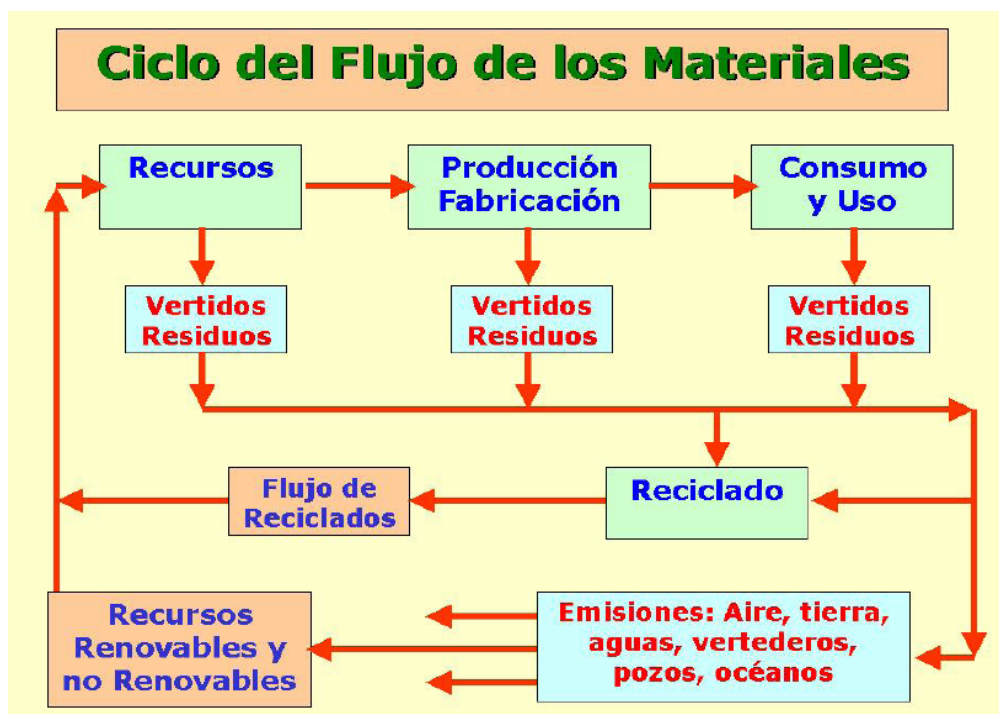


Figura 1.1. Ciclo del flujo de materiales

Para conseguir la disminución de la cantidad de residuos se tienen previstas las siguientes medidas:

- ✓ evitar la generación de residuos y su incremento, mejorando, entre otras cosas, el diseño de los productos.
- ✓ desarrollar el reciclaje y la reutilización de los residuos, especialmente en el caso de determinados flujos de residuos específicos.
- ✓ mejorar las condiciones de eliminación final, sobre todo reduciendo la contaminación causada por la incineración de residuos y optando por el depósito en vertederos sólo como último recurso.

Se pretende minimizar el traslado de residuos (que no es una solución) y mejorar la reglamentación en materia de transferencias de residuos, sobre todo para los considerados peligrosos. La Comunidad Europea es parte en el Convenio sobre el control de movimientos transfronterizos de residuos peligrosos y su eliminación (Convenio de Basilea), en el que se han comprometido más de 100 países. La Comunidad Europea ha ratificado la

modificación de este Convenio considerando que las exportaciones de residuos peligrosos de los países de la OCDE de la Comunidad y Liechtenstein hacia los países no pertenecientes a la OCDE están prohibidas, ya sea para su eliminación, su reciclaje o su valorización.

Teniendo en consideración todas las medidas expuestas anteriormente, cualquier proceso que ayude a la valorización de residuos y, que por otra parte, también suponga la reducción del consumo en materias primas, será de gran importancia. Esta Tesis Doctoral pretende dar una solución al uso de un residuo industrial mediante su valorización como producto susceptible de usarse en la industria cementera (gestión de residuos), sustituyendo parte del clinker, lo que supondrá también un ahorro energético y evitará algunas de las emisiones de CO<sub>2</sub>, generadas durante la fabricación de dicho clinker Pórtland (cambio climático).

A continuación, se expondrá el proceso de fabricación del cemento, con la problemática medioambiental que existe en el caso de esta industria, además de las alternativas que se están poniendo en práctica para paliar, en cierta medida, dichos problemas.

## 1.2. CEMENTO

### 1.2.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Hace cerca de 5000 años aparecieron, al norte de Chile, las primeras obras en las que las piedras estaban unidas por un conglomerante hidráulico procedente de la calcinación de algas. Eran los constituyentes de las paredes de las chozas utilizadas por los habitantes de la zona indicada.

Los egipcios emplearon morteros de yeso y de cal en sus construcciones monumentales.

En la Grecia continental, Troya y Micenas, se disponían piedras unidas por arcilla para formar muros, pero, realmente el hormigón elaborado siguiendo unos mínimos conocimientos técnicos aparece en unas bóvedas construidas cien años antes de Cristo.

Los romanos dieron un paso importante al descubrir las propiedades que tenía un cemento fabricado mezclando cenizas volcánicas con cal viva. En Puteoli, conocido hoy como Pozzuoli, se encontraba un depósito de estas cenizas, de aquí que a este cemento se le llamase "cemento de puzolana".

Hasta el siglo XVIII los únicos conglomerantes usados en la construcción fueron los yesos y las cales hidráulicas, sin embargo, es durante este siglo cuando se despierta un interés notable por el conocimiento de los cementos.

John Smeaton, ingeniero de Yorkshire (Inglaterra), al reconstruir en 1758 el faro de Eddystone en la costa de Cornish, constató que los morteros formados por la adición de una puzolana a una caliza con alta proporción de arcilla eran los que mejores resultados daban frente a la acción de las aguas marinas y que la presencia de arcilla en las cales, no sólo no las perjudicaba sino que por el contrario, las mejoraba, haciendo que fraguasen bajo el agua y que, después de endurecidas, fuesen insolubles en ella.

Fue Vicat el que desarrolló, en 1817, el sistema de fabricación de cemento que se sigue empleando en la actualidad. Es el sistema de la vía húmeda y con él marcó el inicio del actual proceso de fabricación.

En 1824, Joseph Aspdin, un constructor de Leeds (Inglaterra), daba el nombre de cemento Pórtland y patentaba un material pulverulento que, amasado con agua y con arena, se endurecía generando un conglomerado de aspecto similar a las calizas de la isla de Pórtland. Probablemente, el material patentado por Aspdin era una caliza hidráulica debido, entre otras cosas, a las bajas temperaturas empleadas en la cocción.

En 1838, Brunel usó por primera vez un cemento procedente de la fábrica de Aspdin en el que se había logrado una parcial sinterización por elección de una temperatura adecuada de cocción. Este cemento se aplicó en la construcción de un túnel bajo el río Támesis, en Londres.

Puede decirse que el prototipo del cemento moderno fue producido a escala industrial por Isaac Johnson quien, en 1845, logró, a temperaturas suficientemente altas, clinkerizar la mezcla de arcilla y caliza que se tenía como materia prima.

El intenso desarrollo de la construcción de ferrocarriles, puentes, puertos, diques, etc., en la segunda mitad del siglo XIX, dio una importancia crucial al cemento y a las fábricas de éste; especialmente las de cemento natural, que se extendieron por doquier.

Es a partir de 1900 cuando los cementos Pórtland se imponen en las obras de ingeniería, comenzando un descenso en el consumo de cementos naturales.

## 1.2.2. CEMENTO PÓRTLAND

El cemento Pórtland según la definición de la norma UNE EN 197-1, es un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente dividido que, amasado convenientemente con agua, forma una pasta que fragua y endurece en función de una serie de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua.

El proceso productivo para la fabricación del cemento Pórtland se divide en tres etapas:

- ♦ Preparación de las materias primas:

Las materias primas básicas utilizadas en la fabricación del cemento son caliza y marga (aportan  $\text{CaO}$ ) con arcilla y pizarras (incorporan el resto de óxidos). Estas materias primas se muelen y homogeneizan dando lugar a la llamada “harina de crudo”.

- ♦ Molienda y cocción de las materias primas

La “harina de crudo” se introduce en hornos especiales, donde se sinteriza a temperaturas próximas a  $1450^{\circ}\text{C}$ . Son necesarios 1560 kg de crudo para obtener 1000 kg de clinker.

El clinker se compone de los siguientes óxidos en porcentaje:

$\text{CaO}$  (%) 60 - 69

$\text{SiO}_2$  (%) 18 - 24

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (%) 4 - 8

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  (%) 1 - 8

Mineralógicamente, los componentes principales del clinker son:

- Silicato tricálcico, expresado en la notación del cemento como  $\text{C}_3\text{S}$ ; a esta fase se la denomina también alita, ya que el silicato tricálcico formado presenta impurezas.

- Silicato dicálcico,  $C_2S$  que en la notación del cemento es belita.
- Aluminato tricálcico,  $C_3A$
- Fase ferrítica, representada normalmente como  $C_4AF$ ; forma parte de la solución sólida  $C_2A-C_2F$ , que se identifica como  $C_2A_xF_{1-x}$ .

◆ Molienda: el cemento

Finalmente, el clinker se muele con un regulador de fraguado, el más común es el yeso, y otros componentes. La proporción de cada uno de ellos depende del tipo concreto de cemento fabricado.

El proceso industrial descrito se resume en la Figura 1.2.

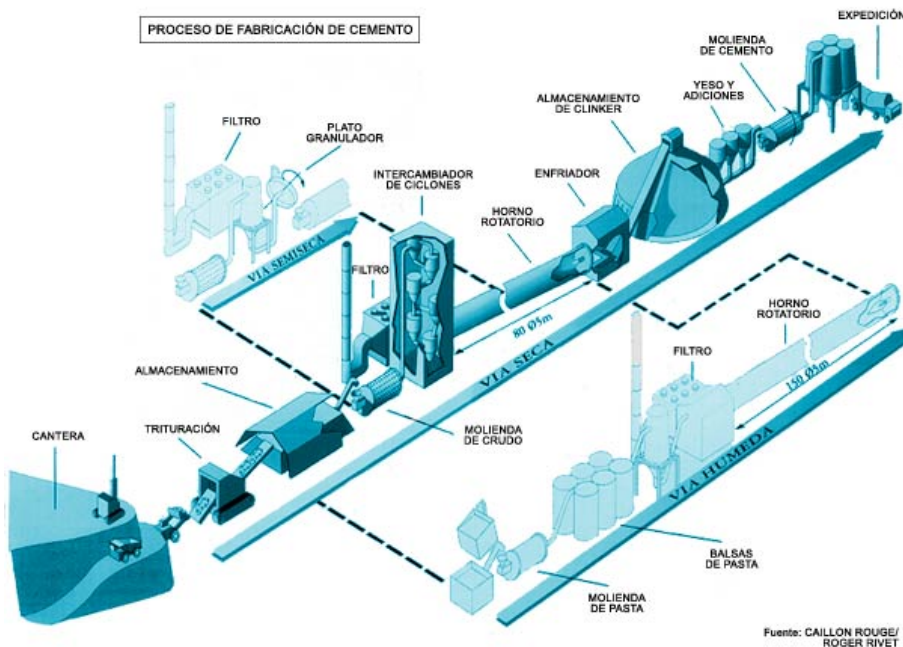


Figura 1.2. Proceso de fabricación del cemento Pórtland (Oficemen, 2007)



### **1.2.3. MEDIDAS PARA MINIMIZAR EL IMPACTO DE LA FABRICACIÓN DEL CEMENTO SOBRE EL MEDIO AMBIENTE.**

El proceso de fabricación de cemento está asociado a los siguientes efectos ambientales:

- La explotación de canteras supone un impacto medioambiental derivado de la ocupación de espacios (impacto visual) y de las actividades realizadas durante la explotación (voladuras, trituración, transporte).
- La manipulación, almacenamiento y procesado de materiales en forma pulverulenta está ligada a la emisión de partículas, aspecto éste que ha sido considerado como el mayor impacto histórico de las fábricas de cemento.
- La cocción en el horno da lugar a emisiones de gases a la atmósfera procedentes de la combustión, óxidos de nitrógeno y de azufre, principalmente.

En la Figura 1.3 se muestran las emisiones provocadas al fabricar 1000 kg de cemento.

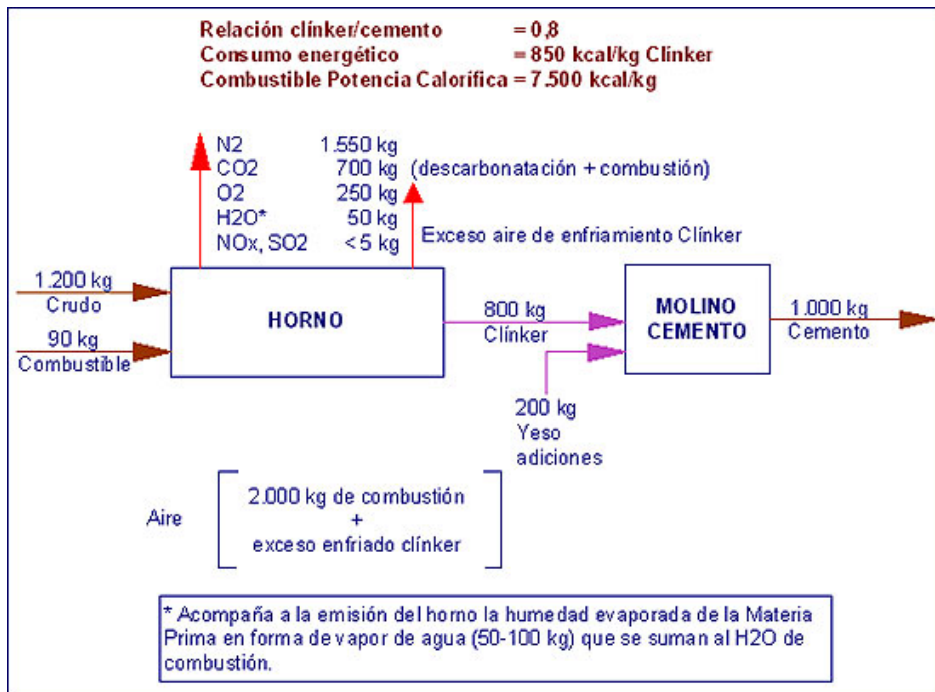


Figura 1.3. Producción de 1000 kg de cemento (Oficemen, 2007)

Sin embargo, la producción de cemento hoy en día, intenta contribuir en la medida de lo posible a la mejora del medio ambiente, incorporando en las distintas etapas del proceso industrial residuos y subproductos industriales.

En la primera etapa productiva del cemento (preparación de las materias primas), se puede sustituir parte de estas materias primas naturales, extraídas de canteras, por residuos o subproductos industriales, ricos en los óxidos componentes, como por ejemplo:

- Cenizas de pirita: alto contenido en hierro.
- Lodos de papelería: elevada concentración de carbonato cálcico.
- Arenas de fundición: con gran contenido en sílice.
- Residuos de demolición, de naturaleza cálcica o silíceas.
- Cal industrial, para aportar CaO.

En el año 2005, la industria cementera española recicló un total de 5.933.314 toneladas de estos residuos, lo que evitó una extracción de cantera idéntica, suponiendo una gran mejora para el medio ambiente.

El consumo de combustibles en el horno de clinker se sitúa entre 700 y 1300 kcal/kg clinker, cantidades que se ha ido reduciendo a lo largo de los años con las mejoras técnicas, llegando a disminuirse en un 7,9% respecto al año 1990. En esta etapa de cocción se pueden reemplazar los combustibles fósiles por combustibles alternativos; las ventajas del empleo de éstos últimos en los hornos de clinker se resumen en:

- Evita el vertido de residuos y sus impactos asociados.
- Tratamiento ecológico y seguro de los residuos, aprovechando al máximo su energía y minerales sin generar impactos añadidos sobre el entorno.
- Ahorro de combustibles fósiles no renovables (carbón y derivados del petróleo).
- Disminución global de las emisiones, en particular las de CO<sub>2</sub> (uno de los gases responsables del efecto invernadero) al sustituir combustibles fósiles por materiales que hubieran sido incinerados o fermentados en vertederos, con sus correspondientes emisiones.
- Alternativa de gestión económica y flexible, permite volver a emplear combustibles fósiles cuando se mejoren las prácticas de reducción de residuos.

En 2005 se utilizaron en España alrededor de 256.000 toneladas de combustibles alternativos, lo que supuso un 5% del total de los combustibles usados. Esta cifra está muy por debajo de la conseguida por otros países de la Unión Europea, como por ejemplo Suiza, que sustituye un 80% de los combustibles tradicionales por alternativos. El valor obtenido en el caso de España (5%) se encuentra también muy por debajo de la media de la UE, que alcanza el 14% de sustitución.

Los combustibles alternativos aceptados en el año 2005 se distribuyeron entre:

- Harinas y grasas animales (68.839 toneladas)
- Neumáticos usados (48.447 toneladas)
- Disolventes y similares (32.730 toneladas)
- Aceites usados y similares (29.853 toneladas)
- Serrines (23.228 toneladas)
- Lodos de depuradora (21.531 toneladas)
- Residuos vegetales (18.241 toneladas)
- Otros (13.126 toneladas)

Por último, la etapa de molienda para la obtención del cemento Pórtland, es si cabe, la más idónea para incluir residuos que aporten propiedades favorables al cemento. Los materiales usados como adiciones pueden ser naturales o provenir de subproductos de otros procesos industriales tales como (Oficemen, 2007):

- Escoria de horno alto.
- Puzolanas industriales.
- Cenizas volantes de central térmica.
- Humo de sílice de la industria de ferroaleaciones.
- Esquistos calcinados.
- Sulfato de calcio procedente de la desulfuración de gases industriales.

La industria cementera española recicló más de 3.710.000 toneladas de residuos en el año 2003 utilizándolas como adiciones al clínker. En la Unión Europea, aproximadamente, el 20% en peso del cemento corresponde a componentes distintos del clínker. Estas adiciones se explican en detalle en el siguiente apartado.

## 1.3. ADICIONES

Las adiciones al clinker están constituidas por materiales con características especiales empleados para mejorar algunas propiedades del cemento, tales como la trabajabilidad, la retención de agua, las resistencias mecánicas y la durabilidad, como la resistencia de los sulfatos, a los cloruros, a las heladas, etc.

### 1.3.1. TIPOS DE ADICIONES

Tradicionalmente se han distinguido entre adiciones activas e inertes o inactivas.

Dentro de las adiciones activas se distinguen:

- adiciones puzolánicas
- adiciones hidráulicas
- adiciones mixtas (participan tanto de forma puzolánica, como hidráulica)

Las adiciones consideradas inertes no se comportan en realidad como tales, sino que tienen una actividad física, que depende del grado de finura y división del material utilizado. Una de las más usadas es el filler calizo, que acelera las reacciones de hidratación, particularmente la del  $C_3S$  (Calleja, 1987).

Las adiciones más ampliamente empleadas son las denominadas adiciones puzolánicas, que se describen a continuación.

### 1.3.2. ADICIONES PUZOLÁNICAS

Como también se comentó en el apartado 1.1., los griegos y los romanos utilizaban morteros a base de cal y puzolana, o bien, cal, arena y puzolana. Como puzolanas utilizaban la tierra griega de Santorini, y las cenizas y tobas romanas de Pozzuoli, localidad que da nombre a estos compuestos.

Las puzolanas se definen, tradicionalmente, como materiales que, carentes de propiedades cementicias y de actividades hidráulicas por sí solas, contienen componentes ácidos que se combinan con cal a temperaturas ordinarias y en presencia de agua, dando lugar a compuestos insolubles y estables que se comportan como conglomerantes hidráulicos (Calleja, 1987).

Definiciones más modernas las identifican como materiales que no son cementantes por sí mismos cuando se amasan con agua, pero que finamente molidos y en presencia de agua, reaccionan a temperatura ambiente con el hidróxido cálcico en la solución, generando silicatos y aluminatos cálcicos hidratados debido a su composición silicoferricoaluminica (Taylor, 1997; Xu et al., 1993; UNE-EN 197-1:2000).

Las puzolanas se han clasificado de una manera tradicional (Soria, 1983) en:

- ✓ naturales
- ✓ artificiales

#### **Puzolanas naturales**

Las puzolanas naturales son aquéllas que no precisan ningún tratamiento, es decir, son activas *per se*. A su vez, se subdividen en:

Materiales de origen volcánico (rocas piroclásticas): las que resultan de las explosiones en las erupciones volcánicas. Estas rocas se enfrían rápidamente por lo que su estructura es vítrea. Dentro de ellas se distinguen otras dos subclases:

- materiales incoherentes, como las puzolanas italianas de las zonas de la Campania y del Lacio, y las griegas de la zona de Santorini, además de las riolitas vítreas.
- materiales compactos (*tuffs*): los depósitos de puzolanas volcánicas se combinan en ocasiones con estratos compactos. La meteorización atmosférica puede causar fenómenos de zeolitización (que proporciona propiedades puzolánicas) o de argilización (que reduce las propiedades puzolánicas). Ejemplos de este tipo de puzolanas son los tuffs napolitanos y canarios.

Materiales de origen sedimentario: son las arcillas y las tierras de diatomeas, como por ejemplo los depósitos procedentes de California, Rusia o Dinamarca. Estas últimas reciben el nombre de *moler*.

Materiales de origen mixto (rocas híbridas): constituidos por rocas compuestas estratificadas de diferente origen (volcánico, sedimentario y orgánico). Entre los más conocidos se encuentran las tierras blancas italianas.

### **Puzolanas artificiales**

Estas puzolanas resultan de la transformación química y/o estructural de materiales que originalmente no presentaban actividad puzolánica. Entre ellas se distinguen:

Cenizas volantes: subproductos generados en la combustión de carbón pulverizado en las centrales termoeléctricas. Las partículas finas son arrastradas por los gases del proceso y recuperadas en filtros. Las cenizas volantes son materiales heterogéneos, compuestos sobre todo por sílice, alúmina y en menor proporción  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y cantidades apreciables de álcalis (Watt y Thorne, 1965).

Arcillas y esquistos calcinados: los minerales de la arcilla presentan actividad puzolánica variable cuando se someten a calcinación entre 600 y 900°C. Al tratar térmicamente una puzolana se producen transformaciones químicas y estructurales que pueden incidir, de forma positiva o negativa, en su reactividad. Los efectos positivos suelen manifestarse como pérdida de agua y destrucción de las fases cristalinas. Los negativos, sin embargo, se centran

en la disminución del área superficial del material, así como una posible vitrificación y cristalización de los componentes. El resultado depende de la naturaleza del compuesto, de la temperatura y de la duración de la calcinación (Hewlett, 2001).

Humo de sílice: es un subproducto que se origina en la fabricación del silicio metálico y del ferrosilicio en los hornos de arco eléctrico. En estos hornos se alcanzan temperaturas superiores a 2.000°C, razón por la que se producen vapores de  $\text{SiO}_2$  que, al enfriarse, se condensan en forma de micropartículas esféricas de sílice amorfa. Se llevan utilizando con normalidad como adición puzolánica desde 1980.

Un resumen de esta clasificación se muestra en la Figura 1.4.

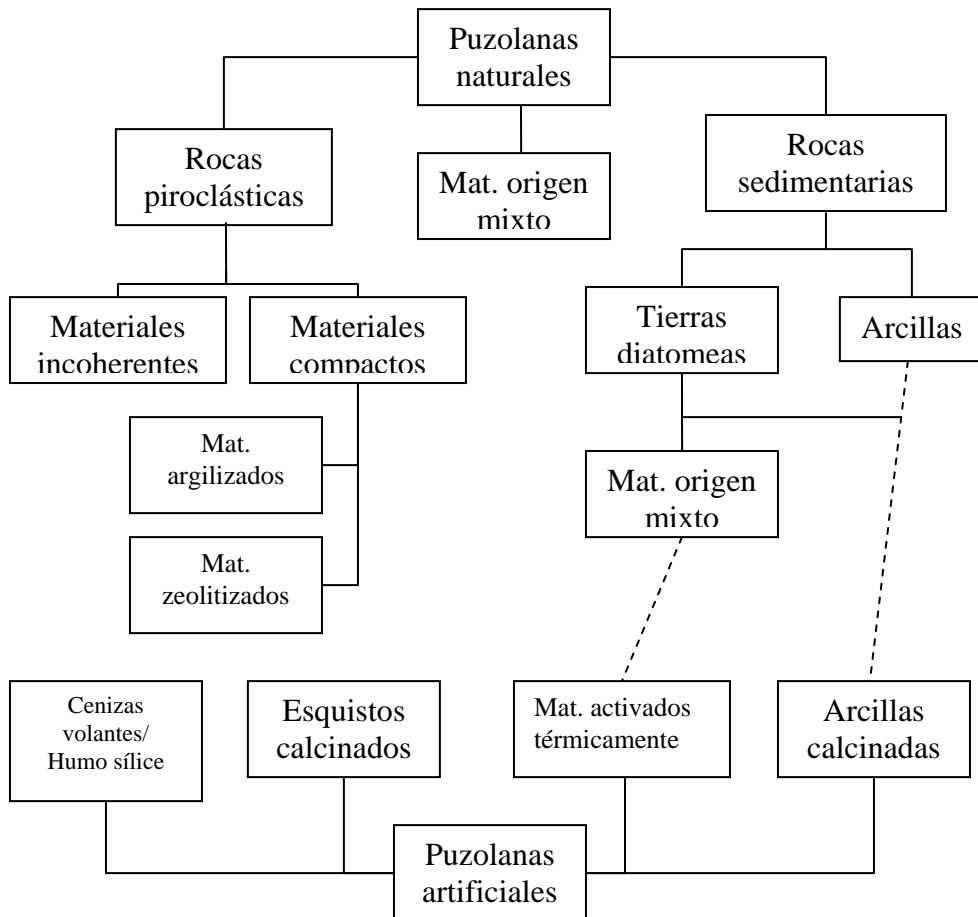


Figura 1.4. Clasificación de las puzolanas (Massazza, 1976)



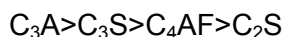
## La reacción puzolánica

El término actividad puzolánica engloba todas las reacciones que ocurren entre los componentes activos de la puzolana, el hidróxido cálcico y el agua. Esta reactividad tiene su origen en que los componentes ácidos de la puzolana reaccionan con el  $\text{Ca(OH)}_2$  (portlandita, representada en la notación del cemento como CH).

Los productos de reacción que se forman son similares a los obtenidos durante la hidratación del cemento Pórtland, de hecho, cuando la puzolana forma parte de un sistema cementante, reacciona con el hidróxido cálcico producido en la propia hidratación del cemento.

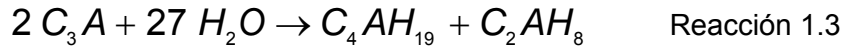
La hidratación del cemento Pórtland está constituida por una secuencia de reacciones químicas entre los componentes del clinker, el sulfato cálcico y el agua, que conducen al fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento (Jawed et al., 1983).

La velocidad de reacción de las distintas fases del clinker del cemento Pórtland en orden de mayor a menor son:



Los productos de reacción obtenidos en la hidratación del cemento son principalmente silicato cálcico hidratado, CSH (de las siglas en inglés *calcium silicate hydrate*), portlandita (CH), y aluminatos cálcicos hidratados (aluminato tetracálcico hidratado con diecinueve moléculas de agua, aluminato dicálcico octahidratado, aluminato tricálcico hexahidratado (notación del cemento:  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$  (polimorfo del  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ),  $\text{C}_2\text{AH}_8$  y  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , respectivamente).

Los principales componentes del cemento reaccionan, de una manera simplificada, con el agua según las reacciones 1.1 a 1.4:



Los cementos Pórtland una vez hidratados manifiestan una serie de desventajas desde el punto de vista fisicoquímico tales como:

- carácter fuertemente exotérmico de las reacciones de hidratación, ocasionando riesgo de contracciones y fisuras.
- formación de gran cantidad de portlandita (CH), material cristalino sin propiedades cementantes.

El uso de puzolanas en la fabricación de cementos, exhibe gran número de ventajas, todas ellas basadas en su reactividad con el hidróxido cálcico (CH) procedente de la hidratación del cemento. Las puzolanas no solo disminuyen la concentración de CH, al reaccionar con él, sino que lo sustituyen por productos hidráulicos y resistentes, como silicatos cálcicos hidratados (geles CSH) y aluminatos hexagonales, tipo  $C_4AH_x$ , pudiendo originar además otros compuestos como los carboaluminatos, la gehlenita hidratada ( $C_2ASH_8$ ), compuestos de la familia de los hidrogranates, etc. (Taylor, 1997; Hewlet, 2001) (Reacción 1.5).



Esta transformación de CH a productos hidratados, confiere al cemento una mayor durabilidad en los procesos de carbonatación, el ataque por sulfatos, la penetración de cloruros, el ataque por ácidos y la reacción árido-álcali.

Según la normativa europea vigente (UNE-EN 197-1:2000) la mayor parte de las puzolanas descritas anteriormente en la Figura 1.4., se pueden incorporar al cemento, así en la norma se recoge la puzolana natural (P) (tanto de origen volcánico como de origen sedimentario), y del mismo modo todas las sustancias que aparecen en la clase anterior y que necesitan un tratamiento térmico (Q). Se citan también subproductos industriales, como las cenizas

volantes (V, W) o el humo de sílice (D), que no precisan un proceso de transformación para su uso como material puzolánico.

Los estudios actuales se centran en las puzolanas naturales calcinadas, definidas por la norma como materiales de origen volcánico, arcillas, esquistos o rocas sedimentarias activadas por tratamiento térmico. En los últimos años, las investigaciones focalizan su atención sobre las propiedades puzolánicas del metacaolín, obtenido mediante la activación de caolinita a temperatura controlada, debido fundamentalmente a que en los países en vías de desarrollo, la producción de cementos Pórtland está a menudo limitada por el alto consumo energético asociado con el proceso de clinkerización (1.500 – 2.000°C) y, sin embargo, estos países son ricos en yacimientos de caolinita. Debido a su importancia esta adición puzolánica se tratará en un apartado separado.

## 1.4. METACAOLÍN

El caolín es una roca masiva de color blanco o débilmente coloreado, compuesta de un porcentaje variable de minerales de la arcilla, sobre todo, caolinita.

La caolinita es un filosilicato que pertenece al grupo de los minerales de la arcilla según la clasificación de Dana (Hurlbut y Klein, 1992); su nombre deriva del término caolín que, a su vez, procede de la palabra china *kauling*, el nombre de una colina donde se extrae este material. Su estructura fue sugerida por Pauling (Pauling, 1930), y posteriormente modificada por Gruner (Gruner, 1932). Luego se revisó y refinó por diversos autores (Brindley y Robinson, 1946; Brindley, 1951; Newnham, 1959; Brindley y Nakahira, 1958). La estructura consiste en una capa de tetraedros de sílice y otra de octaedros de alúmina, combinados de manera que se comparten los vértices libres de los tetraedros con uno de los vértices de los octaedros. Todos los vértices libres de los tetraedros apuntan en la misma dirección, hacia el centro de la unidad formada por las láminas de sílice y las láminas octaédricas. La representación esquemática de esta estructura se muestra en la Figura 1.5.

Cristaliza en láminas muy pequeñas, delgadas, rómbicas o de forma hexagonal. Desde el punto de vista cristalográfico la caolinita pertenece al sistema trigonal.

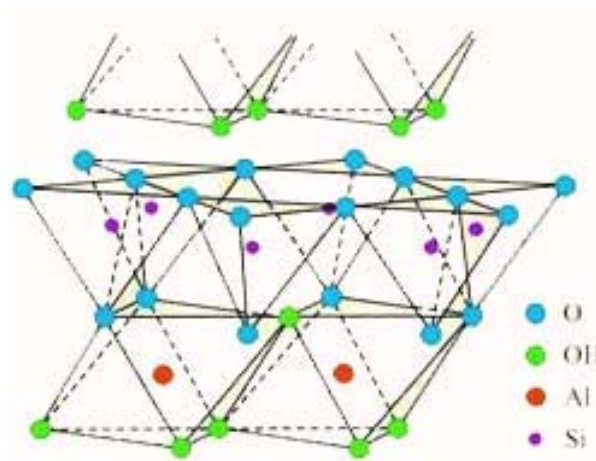


Figura 1.5. Estructura de la caolinita (UCLM, 2007).

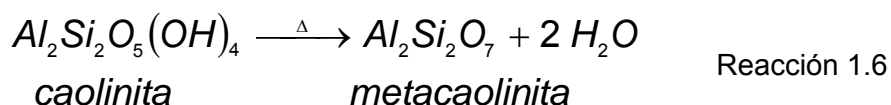
Puesto que la distancia entre los dos vértices libres de dos tetraedros en la capa de sílice es del mismo orden de magnitud que la distancia entre dos oxígenos o grupos hidroxilos de la capa octaédrica, ambas pueden acoplarse formando una unidad que se denomina “unidad tipo caolinita”. En el plano común a los tetraedros y octaedros,  $\frac{2}{3}$  de los átomos están compartidos por el silicio y el aluminio, y son oxígenos y el resto corresponden a grupos hidroxilo. En la capa octaédrica, sólo  $\frac{2}{3}$  de los huecos están ocupados por aluminios, con una distribución hexagonal en el centro de dicha capa. Los grupos hidroxilo del plano común se encuentran localizados debajo del centro de la red hexagonal constituida por los oxígenos basales de los tetraedros.

La fórmula estructural de la caolinita es  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , eléctricamente neutra. Los minerales del caolín se forman por crecimiento en las direcciones de los ejes cristalográficos *a* y *b* de las capas tetraédricas y octaédricas, y por apilamiento de las unidades tipo caolinita según el eje cristalográfico *c*.

La caolinita es un mineral de origen supergénico, que se genera por la meteorización o alteración de los silicatos de aluminio, particularmente de los feldespatos (Chen et al., 1997).

Su estructura se altera estructuralmente por desecación en pocos minutos (Hayes, 1963). Este hecho diferencia las caolinitas en función de su procedencia. Sus aplicaciones han sido múltiples sobre todo en el mundo de la cerámica (Murray, 1991; Ekosse, 2001).

La caolinita es un mineral arcilloso, pero dado que algunas arcillas no son aptas para su uso como puzolanas en estado natural, se deben convertir en puzolanas adecuadas mediante tratamiento térmico. En ese proceso la caolinita se deshioxila, es decir, pierde los grupos hidroxilo ( $OH^-$ ) del agua interlamilar y se transforma en metacaolinita (Reacción 1.6).



De manera general la deshidroxilación de las arcillas se inicia entre 300° - 400°C y se desencadena rápidamente entre 500° - 600°C (Taylor, 1997). Ross y Kerr concluyen que la deshidroxilación más intensa tiene lugar entre 400° y 525°C (Grim, 1968). Otros autores afirman que el cambio de la caolinita mediante deshidroxilación acaece entre 550 y 700°C (Mackenzie, 1970; Babushkin et al., 1985).

La variación de estos rangos de temperatura se debe tanto a los diversos tamaños de partícula como a la distinta cristalinidad de la caolinita. La temperatura a la que se logra la deshidroxilación es menor si el tamaño de partícula es pequeño. En cuanto a la cristalinidad, un material poco cristalino pierde sus moléculas de agua más fácilmente que una caolinita bien cristalizada. Una mínima cantidad (2 - 3%) de agua es retenida alrededor de 525°C, y se pierde gradualmente hasta 750° - 800°C donde la deshidroxilación es prácticamente completa (Grim, 1968).

Las temperaturas óptimas de calcinación de la caolinita para obtener una puzolana se sitúan en el rango de 550°C (He et al., 1994), 648° - 982°C (Mielenz et al., 1950), de 538° - 932°C (Price, 1975), 680° - 980°C (Gao y Zhang, 1989) ó 850°C (Ayub et al., 1988).

El metacaolín obtenido mediante deshidroxilación es un material amorfo, pero conserva la morfología laminar y un cierto orden de corto alcance que se ha estudiado por resonancia magnética nuclear (RMN) (Granizo, 1998).

Uno de los pioneros en utilizar metacaolín en el sector cementero fue Murat (Murat, 1983), quien obtuvo metacaolín ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ó  $\text{AS}_2$  en la notación del cemento) a partir de la calcinación de una caolinita fina y poco cristalizada a 730°C durante 6 horas. Los productos de reacción conseguidos en la interacción de este metacaolín con hidróxido cálcico a temperatura ambiente fueron  $\text{C}_3\text{AH}_x$  (aluminato tricálcico hidratado),  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  (aluminato tetracálcico hidratado), CSH y  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  (silicoaluminato dicálcico hidratado, ghelenita hidratada o stratlingita) o una mezcla de  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  y CSH (I) (según la clasificación de Taylor). Estas reacciones se resumen en las reacciones 1.7-1.9:



Serry, un año más tarde (Serry, 1984) coincidió en definir la formación de los productos propuestos por Murat, es decir, stratlingita ( $C_2ASH_8$ ), geles CSH, e hidrogranate ( $C_3AH_x$ ), caracterizados mediante análisis térmico diferencial y difracción de rayos X.

Durante la década de los años 90 del siglo pasado son numerosas las investigaciones relacionadas con la cinética de reacción entre el metacaolín y el hidróxido cálcico, constatándose en todas ellas, las buenas cualidades del metacaolín tanto en las propiedades reológicas como en la mejora de las prestaciones a medio y largo plazo de las pastas, morteros y hormigones elaborados con esta adición activa, respecto a los cementos y hormigones de referencia (sin metacaolín) (Petersen et al., 1992; Dunster et al., 1993; Wild et al., 1996 y 1998; Coleman et al., 1997; Dubey et al., 1998; Curcio et al., 1998; Palomo et al., 1999; Bai et al., 1999).

Entre los numerosos estudios realizados durante este lapso temporal, conviene resaltar las investigaciones llevadas a cabo por de Silva y Glasser (de Silva y Glasser, 1990) sobre la activación del metacaolín en presencia de diferentes activadores tales como cal, sulfatos y álcalis. Utilizando los datos obtenidos por calorimetría, difracción de rayos X y termogravimetría, llegaron a la conclusión que el CSH era la fase hidratada principal en todos los sistemas estudiados y, que la naturaleza de las fases secundarias estaba influenciada por el activador utilizado. Así, empleando hidróxido sódico como activador, el contenido de alúmina del metacaolín reacciona casi totalmente para formar  $C_4AH_{13}$  con algo de  $C_2ASH_8$ ; mientras que la presencia de sulfatos en el sistema tiende a combinarse con la cal y alúmina para formar sulfoaluminato tetracálcico (ettringita) y sulfoaluminato monocálcico.

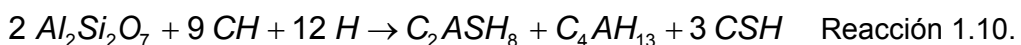
Cabrera y Nwaubani (Cabrera y Nwaubani, 1993) presentaron los resultados de una investigación sobre los efectos beneficiosos (a medio y largo plazo) en las prestaciones de los hormigones elaborados con caolinita activada a

800°C procedente del Sur de la India, haciendo hincapié en la resistencia y permeabilidad a los cloruros de las nuevas matrices.

Khabit y Wild (Khabit y Wild, 1996) indicaron que la incorporación de metacaolín en pastas de cemento conduce a un refinamiento de la estructura de poro y, que la proporción de poros con un radio inferior a 20 nm aumenta con el contenido de metacaolín en la mezcla, permaneciendo prácticamente constante a edades superiores a 14 días de hidratación. Este fenómeno justificaba las buenas propiedades técnicas de los cementos mezcla con metacaolín, como se ha comentado anteriormente y por esta razón son idóneas para otras aplicaciones más concretas, como lo indican las publicaciones de Pèra (Pèra et al., 1998) sobre la viabilidad de su uso en el campo de inmovilización de residuos.

Estos estudios han sido corroborados posteriormente con las investigaciones llevadas a cabo por Frías y Cabrera (Frias y Cabrera, 2000), con la diferencia sustancial de que para conseguir el mayor refinamiento en los tamaños de poro se necesita contenidos superiores al 15 - 20% de metacaolín en la mezcla cementante, además llegaron a establecer una relación lineal entre la porosidad y el grado de hidratación.

Los trabajos realizados por de Silva y Glasser (de Silva y Glasser, 1993) son de gran interés para poder disponer de mayor conocimiento en la cinética de reacción entre metacaolín y cal. Partiendo de estudios previos (Turriziani y Schippa, 1954; Carlson, 1956) sobre la presencia de hidrogranate (con una composición  $C_3AS_{0.3}H_{5.3}$ ) en las mezclas metacaolín/cal a altas temperaturas de curado y, analizando diagramas de fases en el sistema ternario  $SiO_2(gel)-Al(OH)_3-Ca(OH)_2$ , se pone de manifiesto la posible inestabilidad de las fases hidratadas a altas temperaturas, observándose importantes cambios en el desarrollo secuencial de las fases hidratadas. Las fases hidratadas  $C_2ASH_8$  y  $C_4AH_{13}$  suelen estar presentes como fases hidratadas metaestables de morfología hexagonal. Cuando se incrementa la temperatura de curado, puede esperarse una reacción de conversión de las fases metaestables a una fase cúbica estable (hidrogranate) a medio y largo plazo de hidratación, de acuerdo con las reacciones 1.10 y 1.11.







Se genera una disminución de volumen del 13,3% para una conversión del 100%. La consecuencia de esta posible transformación se refleja en una importante reducción de las prestaciones de las matrices elaboradas con metacaolín, principalmente, en su durabilidad.

Con estos estudios se evidencian algunas de las limitaciones de los cementos mezcla con metacaolín, poniendo de relieve, por primera vez, que esta adición activa técnicamente mejora las prestaciones de la matriz cementante, pero por otro lado, se abren controversias desde el punto de vista científico sobre un proceso de deterioro a medio y largo plazo. Este hecho demuestra la falta de estudios científicos en esta línea de investigación.

Se siguió prestando una considerable atención al empleo del metacaolín como adición activa, continuando en la misma línea de investigación que en años anteriores. Se corroboraron las buenas propiedades en la mejora de las resistencias y durabilidad de los morteros y hormigones mezcla y en el poder de reducción de fenómenos de expansión debidas a las reacciones árido reactivo/álcalis (Coleman, 2000; Bai et al., 2000; Sabir et al., 2001; Vu et al., 2001; Gruber et al., 2001; Aquino et al., 2001).

Sin embargo, se detectó un cierto aumento en el empleo de metacaolín junto a otras adiciones tradicionalmente usadas en la fabricación de matrices cementantes mixtas (cenizas volantes, humo de sílice, etc). Esta tendencia está relacionada con el problema de la reacción de conversión mencionada anteriormente, ya que la reacción de conversión puede ser modificada por la presencia de algún activador procedente de la otra adición, o por la competitividad de reacción de esta segunda adición. En ambos casos, es una alternativa para algunos países industrializados, pero no para otros donde no se dispone de estas otras adiciones activas.

Se ha producido un importante avance científico en lo referente a la reacción de conversión. En las investigaciones llevadas por Frías y colaboradores (Frías et al., 2000; Cabrera y Frías, 2001; Frías y Cabrera, 2001 y 2002; Frías y Sánchez de Rojas, 2003), se establecieron las bases científicas de la

reacción puzolánica, resaltando la importancia de la temperatura de curado y la matriz cementante en la cinética de reacción y estabilidad de las fases hidratadas formadas durante la reacción puzolánica. En estos estudios se concluye que:

- En morteros cemento/metacaolín normalizados se alcanza una temperatura de calentamiento en el interior de las probetas de 60°C. Este aspecto tiene una gran relevancia en la cinética de reacción, ya que así se pone de manifiesto que la fase hidrogranate podía estar presente incluso en probetas curadas a temperatura ambiente debido a las altas temperaturas alcanzadas en el interior.
- La aplicación de modelos cinéticos de difusión ha permitido conocer, por primera vez, la constante de reacción puzolánica, destacando su alta velocidad de reacción; por lo que presenta un comportamiento muy similar al del humo de sílice, catalogado como el subproducto industrial con la más alta actividad puzolánica.
- La cinética de reacción depende de la matriz utilizada. Así, para el caso de sistemas metacaolín/cal, los estudios corroboraron los trabajos de otros investigadores mencionados anteriormente, donde se indicaba la formación de  $C_2ASH_8$ ,  $C_4AH_{13}$  y CSH como fases predominantes. Pero, en sistemas metacaolín/cemento solo están presentes  $C_2ASH_8$  y CSH. La ausencia de la fase  $C_4AH_{13}$  podía estar relacionada con la disminución de la solubilidad de la portlandita en presencia de los álcalis procedentes del cemento Pórtland.
- El aspecto científico más relevante para la fabricación de futuros cementos comerciales con metacaolín como adición activa y, que de alguna manera resuelve los problemas sobre la posible reacción de conversión de las fases metaestables a una fase cúbica a altas temperatura de curado, se centra en que en el sistema metacaolín/cal se detectó la formación de hidrogranate a partir de las 30 horas de hidratación, como un producto de reacción primario de la reacción puzolánica y no como una fase hidratada procedente de la reacción de conversión. Para el sistema metacaolín/cemento, no se identificaba este compuesto.

A la vista de los resultados obtenidos se ponía de manifiesto que tanto el sistema utilizado como la temperatura usada eran dos aspectos decisivos en el desarrollo y en la secuencia de las fases hidratadas y, que en ningún momento, los sistemas con metacaolín serían inestables a altas temperaturas y, por lo tanto, poco duraderos.

Con todo lo expuesto se evidencian las futuras ventajas científicas y técnicas de la incorporación de metacaolín, procedente de la calcinación de la caolinita natural, a la elaboración de cementos con adiciones.

Las principales fuentes de metacaolín son, generalmente, yacimientos naturales, como arcillas puras que por calcinación se transforman en metacaolín, e incluso se encuentran referencias en las que se apunta como fuente de metacaolín, a suelos lateríticos indígenas (Ambroise, 1985).

Sin embargo, las bondades de esta adición no evitan el hecho de que sus principales yacimientos sean naturales, lo que provoca un deterioro del medio ambiente, al no llevarse a cabo la protección de los espacios naturales. Por tanto, es necesario encontrar fuentes alternativas que permitan obtener metacaolín para su uso como adición activa al cemento.

Una posibilidad de fuente alternativa de metacaolín se apuntaba por primera vez por Pèra y sus colaboradores (Pèra et al., 1998), se trataba de un residuo de la industria papelera denominado lodo de papel, que debido a sus características mineralógicas y después de un proceso térmico controlado, se transformaba en un producto activo.

Debido a la importancia social y medioambiental de esta línea de reciclado, y al ser una vía prácticamente desconocida a nivel mundial, se inició esta investigación en el grupo de Reciclado de Materiales del IETCC (CSIC), como pionera en España y que constituye la base científica de esta Tesis Doctoral. Por este motivo, se aborda con profundidad en el siguiente apartado su descripción.

## **1.5. LODOS DE PAPEL**

Durante el proceso de fabricación del papel, del mismo modo que en otros sectores industriales, se generan residuos.

El proceso industrial para la generación de papel, cuando éste procede de papel recuperado como materia prima, se resume en cuatro etapas (Sánchez-Carpintero, 2007):

- Recepción y almacenamiento del papel recuperado. Tras la recepción y control de calidad del papel recuperado, se almacena por calidades para su posterior utilización como materia prima en el proceso de producción (Figura 1.6)



Figura 1.6. Almacenamiento de papel recuperado.

- Preparación de la pasta. En esta fase, el papel recuperado se transforma en una suspensión de fibras en agua, de la que se eliminan los materiales impropios mediante diferentes etapas de depuración. En primer lugar se mezcla el papel con agua en los pulpers (Figura 1.7), para después pasar por una primera depuración grosera en la que se retiran materiales de gran tamaño como plásticos, flejes, cuerda, alambres, etc. En una segunda depuración

se rechazan materiales, en esta ocasión, de menor tamaño; como grapas, arenas...

Tras la depuración inicial la pasta de papel resultante se somete a un proceso de destintado mediante flotación.

La pasta destintada vuelve a pasar por nuevas etapas de depuración y blanqueo para su alimentación en la máquina de papel.



Figura 1.7. Vista del interior de los pulpers.

- Formación del papel. En la máquina de papel se lleva a cabo la transformación de la pasta en una hoja de papel continua que se enrolla en bobinas madre de gran tamaño (Figura 1.8). La mezcla de fibras y agua es depositada sobre una mesa de doble tela móvil formando tamiz, de manera que la mayor parte del agua de desgote pasa a través del tamiz, formándose sobre él una hoja húmeda. La hoja se somete a vacío y a presión para eliminar la mayor cantidad de agua, siendo finalmente secada por el paso sobre cilindros calentados interiormente con vapor.



Figura 1.8. Formación de la bobina madre.

- Bobinado, embalado y etiquetado. Una vez obtenida la bobina madre, se corta en diferentes bobinas de menor tamaño según las exigencias de los clientes (Figura 1.9). Una vez embaladas y etiquetadas pasan al almacén para su posterior expedición.



Figura 1.9. Bobinas finales.

En el proceso de preparación de la pasta se generan los dos residuos principales de este proceso industrial.

El primer residuo de proceso al que se le denominan “rechazos”, está compuesto sobre todo, por plásticos y materiales que no se pueden incorporar en el propio proceso de fabricación de papel.

Este residuo se puede aprovechar mediante una valorización energética “in situ”, es decir, en la misma fabrica de papel reciclado, para producir vapor y energía eléctrica. Se necesita un pretratamiento que consiste en la separación de los metales, homogeneización y, por último, secado. Esta valorización se recoge como mejor tecnología disponible en el BREF (documento de referencia sobre mejores técnicas disponibles) de Pasta y Papel. También se puede emplear energéticamente en otros sectores industriales, como por ejemplo, como combustible en la industria del cemento.

El segundo residuo de proceso son los lodos de destintado que, tras un proceso de secado, se convierten en un residuo papelerero. Este residuo es el objeto de esta Tesis Doctoral y se produce cuando el papel recuperado se mezcla con agua y cargas, como el caolín y el carbonato cálcico, para separar las tintas por flotación.

La generación de residuos no peligrosos del sector papelerero durante la generación del papel reciclado asciende en España (datos del año 2003) a 800.000 toneladas.

Específicamente este residuo se clasifica según el catálogo europeo de residuos (CER) dentro del código 03, es decir, residuos de la transformación de la madera y de la producción del papel, cartón, pasta de papel, tableros y muebles y está recogido en el subgrupo 03 03 05: lodos de destintado del reciclado del papel. Es un residuo no peligroso lo que significa que su contribución a la contaminación de suelos y aguas subterráneas es mínima cuando son depositados en vertederos, debido a la ausencia de elementos tóxicos y peligrosos en cantidades importantes. Sin embargo, su deposición en vertederos supone un daño estético, además de pérdida económica, con

el problema añadido de localizar lugares idóneos para su vertido que son cada vez más insuficientes.

Los tipos de productos papeleros generados por esta industria que nos ocupa son:

- ✓ papel para impresión y escritura
- ✓ papel prensa
- ✓ envases y embalajes (cartón ondulado, cartoncillo, etc.)
- ✓ papeles higiénicos y sanitarios
- ✓ papeles especiales

En Europa, concretamente en los países europeos pertenecientes a la CEPI (Confederation of European Paper Industries), tales como Austria, Bélgica, República Checa, Dinamarca, Finlandia, Francia, Alemania, Hungría, Irlanda, Italia, Noruega, Portugal, República Eslovaca, España, Suiza, Suecia, Reino Unido y los Países Bajos, el consumo de los distintos tipos de papel se estimaba, en 2005, de la siguiente forma:

- ✓ 10,8% papel prensa
- ✓ 31,7% papel para impresión y escritura
- ✓ 22,5% papel para embalajes
- ✓ 13,3% papel para otros envases
- ✓ 6,6% papel higiénico y sanitario
- ✓ 3,3% otros papeles

La producción de papel en este mismo año, en los países CEPI (Figura 1.10), fue de 99,3 millones de toneladas, mientras que la producción de pulpa de papel fue de 41,6 millones de toneladas. La producción de papel por parte de los países CEPI, supone un 28% del total mundial que asciende a 359,6 millones de toneladas.

En cuanto a los datos españoles y para el año 2003, la producción ascendió a 5,4 millones de toneladas y la de celulosa a 1,9 millones de toneladas. Se consumieron en ese mismo año 7,2 millones de toneladas de papel y 1,7 millones de toneladas de celulosa.



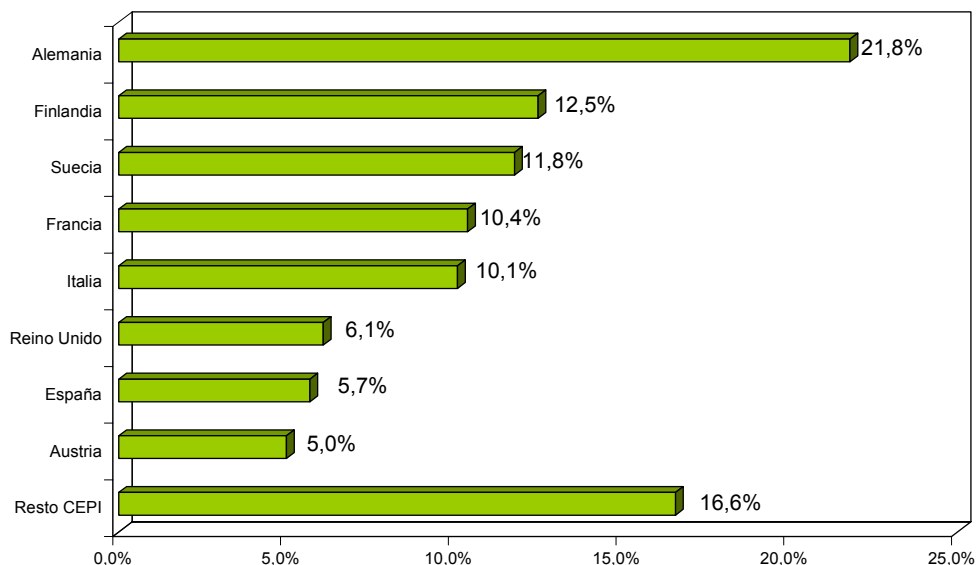


Figura 1.10. Producción de papel por países (CEPI) (Annual Statistics 2005, European Pulp and Paper Industry).

En España, por Comunidades Autónomas, la producción de papel y celulosa durante el año 2003, se reparte según la Figura 1.11.

El tipo de papel más producido en España durante el año 2003 es el cartón ondulado, con un 43% de producción, seguido del papel prensa para impresión y escritura, que alcanzó en ese año el 28%. Los siguientes en importancia fueron el higiénico y sanitario (9%), cartoncillos (8%) y otros (9%).

En cuanto al consumo, el tipo de papel más demandado es el utilizado también para cartón ondulado (39%), seguido de papel prensa para impresión y escritura con un 36%, el de usos higiénicos y sanitarios (8%), el destinado para cartoncillo, un 7% y otros con un 8% del consumo.

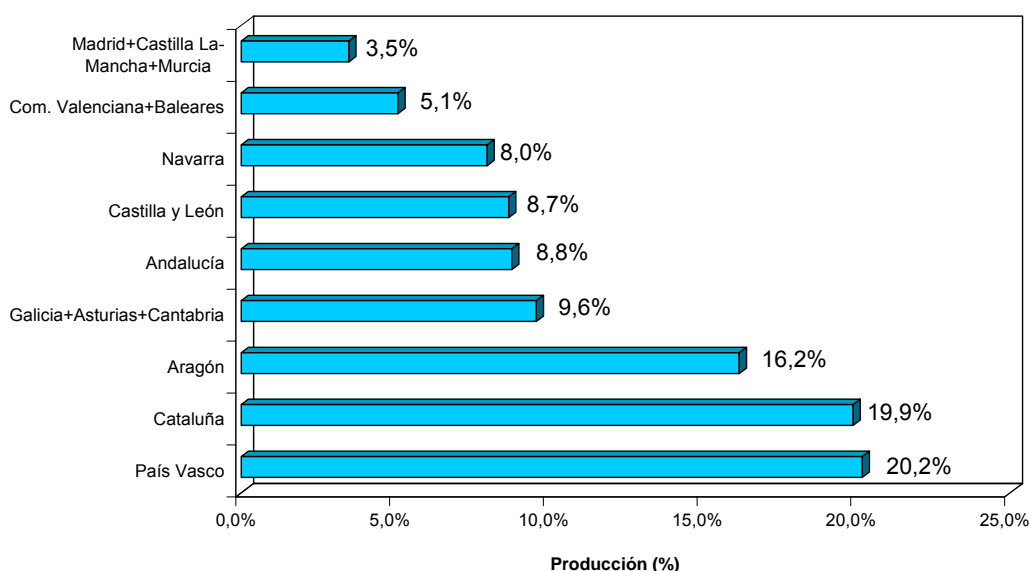


Figura 1.11. Producción de papel y celulosa por Comunidades Autónomas (ASPAPEL).

La producción de las 1,9 millones de toneladas de celulosa anuales en España, consumen 5,9 millones de m<sup>3</sup> de madera, procedente de especies de rápido crecimiento, concretamente 4,7 millones de m<sup>3</sup> de eucalipto y 1,2 millones de m<sup>3</sup> de pino. El 23% de esta madera procede, a su vez, de la importación.

En la actualidad, la capacidad de suministro se encuentra bastante limitado, debido a la concienciación de la población y también a las leyes existentes en los distintos gobiernos para proteger el medio natural y el paisaje. Por esto, una cantidad importante de la madera destinada a la fabricación de pastas de papel proviene de la reutilización de desperdicios de serrerías, madera de baja calidad, costeros, partes delgadas del tronco, etc. Sin embargo, según los expertos, se prevé que a medio y largo plazo no será suficiente para abastecer las crecientes necesidades de madera. Por este motivo la solución al incremento de la demanda es el reciclado de papel.

La industria papelera europea ha utilizado 45,5 millones de toneladas de papel recuperado durante el año 2004, un 3,9% más que el año anterior. Desde 1990 (año de la firma de la primera Declaración Europea del Reciclaje

de Papel) el consumo de papel recuperado ha aumentado un 21%, es decir, 7,9 millones de toneladas.

La recolección de papel recuperado también ha sufrido un incremento del 7,4%, o lo que es lo mismo, 3,5 millones de toneladas, hasta alcanzar la cifra de 50,6 millones de toneladas de papel usado recolectado en el año 2004.

La tasa de reciclado se define como (Ecuación 1.1):

$$Tasa\ reciclado = \frac{Uso\ papel\ recuperado}{Consumo\ papel} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

La evolución de esta tasa de reciclado en los países CEPI, desde el año 1999, se recoge en la tabla 1.1.

Año	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Tasa reciclado (%)	48,9	49,4	49,8	52,1	53,4	53,6	54,6

Tabla 1.1. Evolución de la tasa de reciclado en los países CEPI (Annual Statistics 2005, European Pulp and Paper Industry).

Como se observa en la tabla la tasa de reciclado ha ido creciendo de manera constante durante los últimos años, hasta alcanzar un valor de 54,6%, que corresponde con el promedio en los países europeos CEPI.

Esta tasa de reciclado varía en función de las diferentes naciones y su evolución se refleja en la Figura 1.12. El país que alcanza la mayor tasa de reciclado es Austria, que supera el 100% debido a las importaciones, seguido de Suecia (93,7%), Países Bajos (70,8%), Alemania (68,1%) y Finlandia (66,1%). España ocupa un lugar destacado, con una tasa de reciclaje del 62,2%, superior al de la media europea.

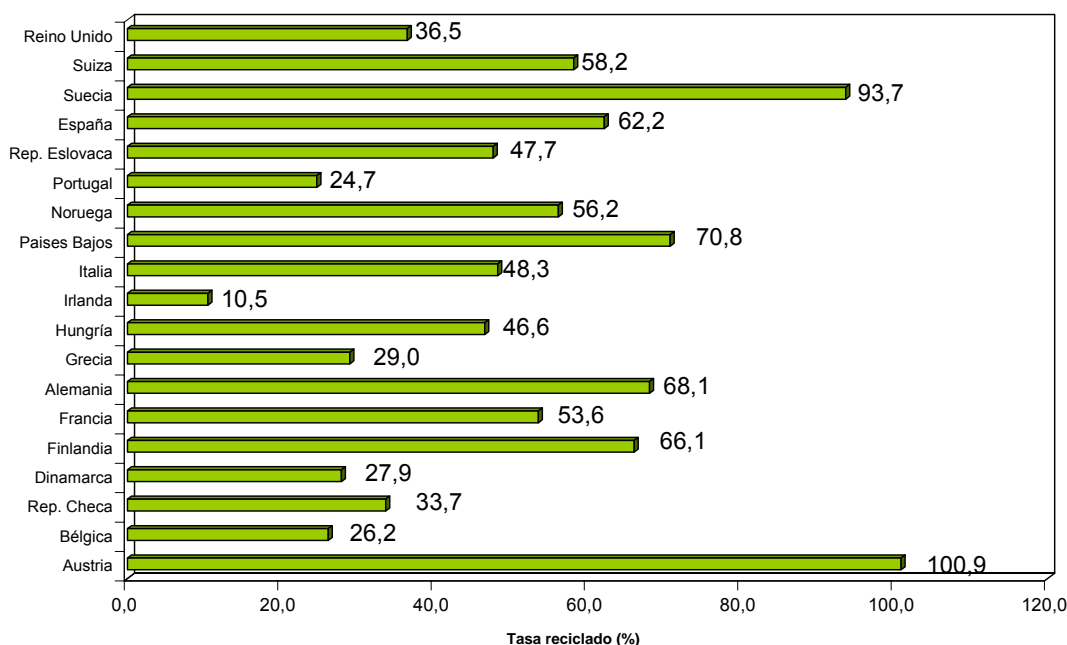


Figura 1.12. Tasa de reciclaje por países (Annual Statistics 2005, European Pulp and Paper Industry).

A pesar de estas buenas cifras, el proceso de fabricación de papel a partir de su reciclado, como se ha comentado anteriormente, genera una gran cantidad de residuos industriales.

La industria papelera preocupada por el medioambiente trabaja muy activamente en la gestión de sus residuos, buscando nuevas vías de reducción o valorización (Sohara, 1996; Ramme et al., 1998), como por ejemplo agrícolas, compostajes e incluso incineración, pero en este último caso, presenta dos problemas importantes: el volumen de cenizas que se obtiene, aproximadamente un 25% del residuo de papel y, la controversia social en torno a la incineración de residuos. Otras alternativas posibles para el empleo de residuos en el sector cementero son como combustible en hornos de clinkerización, aunque su potencial calorífico es bajo y, por lo tanto tecnológicamente poco rentable, como material adsorbente de combustibles alternativos (aceites, disolventes) (Frías et al., 2007), o reciclaje como materia prima, al presentar los lodos un alto contenido en carbonato cálcico (Biermann et al., 1997; Ernstbrunner et al., 1996). Otra línea de investigación ha considerado el residuo como material aislante en su calidad de residuo ligero

(RCT Medio Ambiente, 1997), como cobertura en vertederos (Moo-Young y Zimmie, 1997) y más recientemente, se aplica este residuo en la industria cerámica, para producir vidrio cerámico (Toya et al., 2006), o en la fabricación de ladrillos aligerados.

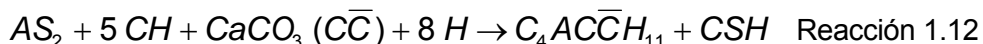
Sin duda en el futuro las investigaciones van dirigidas hacia la obtención de metacaolín por activación de los lodos de papel procedente de la industria papelera.

En la actualidad, existe una gran laguna bibliográfica en esta línea de investigación. Los estudios pioneros en el tema a nivel mundial fueron llevados a cabo por Pèra y colaboradores (Pèra et al., 1998; Pèra y Ambroise, 1998; Pèra et al., 2001), quienes apuntaron la posibilidad de añadir los lodos calcinados al cemento como adición puzolánica. Estos autores fueron los que demostraron que la calcinación de residuos de papel (lodos de destintado) a temperatura de 750°C produce un metacaolín altamente reactivo. Sus 30 lodos estudiados contenían aproximadamente un 33% de materia orgánica (celulosa) y el resto estaba compuesto por materiales inorgánicos procedentes de cargas utilizadas para su acabado superficial, blancura, etc. tales como arcillas (caolinita, moscovita y talco), carbonato cálcico, dióxido de titanio y cuarzo. El contenido de caolinita oscilaba entre 15 y 75% y el carbonato cálcico entre 21 y 70%. Se debe resaltar la presencia de elementos minoritarios como bario, cromo, cobre, níquel y estroncio.

Las conclusiones más importantes de los trabajos del grupo de Pèra fueron:

- Durante la calcinación de los componentes inorgánicos presentes en los lodos ocurren cambios químicos en las arcillas (deshidroxilación) y en el carbonato cálcico (descarbonatación). Las especies formadas dependen de la cantidad relativa de arcilla y carbonato cálcico y de las condiciones de calcinación; ya que con cantidades suficientes de ambos, se detectó la presencia de ghelenita y anortita como minerales principales, mientras que cuando la proporción de carbonato cálcico en los lodos era más alta que el contenido en arcilla, se favorecía la presencia mayoritaria de ghelenita y silicatos cálcicos (principalmente larnita,  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ).

- Sin embargo, no encontraron una explicación científica a la alta actividad puzolánica de los lodos calcinados, comparables a los metacaolines comerciales, a pesar del menor contenido de éste en los lodos calcinados. Intentaron justificar el consumo de hidróxido cálcico durante la reacción puzolánica por la reacción del carbonato cálcico, cal y metacaolín para formar silicato cálcico hidratado y monocarboaluminato tetracálcico, según la reacción 1.12:



Los primeros estudios realizados en España con lodos procedentes de la industria papelera se llevaron a cabo por Frías y colaboradores (Frías et al., 2004). En este trabajo se caracterizó un lodo de papel, comprobando que tenía un alto contenido en materia orgánica (30,3%), y que la composición de la fracción mineral total (69,7%) estaba compuesta por calcita (68%), caolinita (31%), talco (1%), mica y cuarzo (<1%). Además se demostró que los lodos, una vez calcinados, presentaban una alta actividad puzolánica a consecuencia de la transformación de la caolinita en metacaolinita.

A pesar de estos primeros trabajos han surgido muchas dudas o cuestiones que necesitan su esclarecimiento, ya que se trata de un metacaolín obtenido desde un residuo industrial. Por este motivo, es necesario llevar a cabo nuevas investigaciones, que son fundamentales para profundizar en los aspectos científicos, y de esta manera, realizar la correcta valorización y gestión de este tipo de residuos industriales en la industria cementera.

Las nuevas investigaciones se van a llevar a cabo en la presente Tesis Doctoral, y van encaminadas a profundizar y resolver cuestiones tales como sí el metacaolín obtenido a través de esta alternativa puede tener un comportamiento cinético-técnico similar al metacaolín logrado a partir de caolinita natural o, por el contrario, presenta un comportamiento diferente por la presencia de otros compuestos inorgánicos que pueden modificar la calidad de metacaolín y/o activar la formación de fases hidratadas diversas durante la reacción puzolánica.

**CAPÍTULO 2:**

**OBJETIVOS**

A continuación se pasan a describir los objetivos marcados en esta Tesis Doctoral:

## **2.1. OBJETIVO GENERAL**

El objetivo principal de este trabajo es la transformación de un residuo de papel, en concreto un lodo procedente del reciclaje de papel, en una puzolana, metacaolín, susceptible de incorporarse en la elaboración de cementos y hormigones mixtos. Actualmente se conocen las propiedades del metacaolín procedente de la caolinita natural, pero la obtención de metacaolín a partir de un residuo industrial es una línea de investigación todavía poco estudiada.

## **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para la consecución del objetivo general, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar el lodo de papel que se va a utilizar como fuente de metacaolín.
- Determinar las condiciones óptimas de la calcinación para el mencionado lodo.
- Caracterizar los lodos calcinados a diferentes condiciones de activación.
- Estudiar la cinética de reacción en sistemas lodo calcinado/cal.
- Estudiar la cinética de reacción en sistemas lodo calcinado/cemento mediante la realización de pastas de cemento con adición.
- Estudiar el comportamiento reológico de las pastas con adición.



- Estudiar el comportamiento mecánico de las pastas.
- Evaluar la influencia de estos lodos calcinados en la microporosidad de las nuevas matrices.

Todos los objetivos mencionados serán objeto de desarrollo en los capítulos siguientes.

# CAPÍTULO 3:

## TÉCNICAS,

## MÉTODOS Y

## MATERIALES

## 3.1. TÉCNICAS Y MÉTODOS INSTRUMENTALES

En este capítulo se exponen las técnicas y métodos instrumentales utilizados en la parte experimental de la presente Tesis Doctoral.

### 3.1.1. ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

La fluorescencia de rayos X se produce cuando un material es excitado con radiación X, generando la denominada radiación X secundaria o radiación de fluorescencia, siendo ésta, la radiación X secundaria característica, la que se utiliza para el análisis químico en los espectrómetros de fluorescencia de rayos X.

Las energías de los distintos niveles electrónicos son específicas para cada tipo de átomos, por lo tanto la radiación X emitida será característica para cada elemento, y, en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente.

El espectro característico de un elemento se reduce a dos o tres radiaciones de la serie K, y de cuatro a diez de la serie L. Las radiaciones de la serie M en la zona habitual de trabajo únicamente suelen aparecer para los elementos más pesados.

La técnica consiste en identificar la longitud de onda o energía de cada una de sus radiaciones características y medir las intensidades, para conocer así los elementos presentes y sus respectivas concentraciones.

El equipo utilizado fue un espectrómetro de fluorescencia de rayos X modelo PHILIPS PW-1404 con un tubo de escandio/molibdeno a 30 kV y 80 mA (Figura 3.1). La muestra se prepara en pastillas mediante fusión con tetraborato de litio en crisol de platino/oro, para lo que se usa una perladora PERLEX 2.



Figura 3.1. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X PHILIPS PW-1404

### 3.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El uso de esta técnica está muy extendido para la identificación de los componentes cristalinos presentes en una muestra. Además resulta de gran utilidad al poder comprobar, obteniendo nuevos difractogramas, si después de un tratamiento térmico o químico el producto de partida ha sufrido alguna modificación en sus componentes mineralógicos iniciales formándose nuevas fases cristalinas que se puedan detectar.

El fundamento de la técnica consiste en que al incidir un haz paralelo de rayos X monocromático sobre una muestra compuesta de muchos cristales orientados al azar, un número determinado de los planos reticulares constitutivos de los cristales, forman con el rayo incidente un ángulo que satisface la ley de Bragg ( $2d \sin\theta = n\lambda$ ); es decir, para que exista difracción, es necesario que las ondas reflejadas por una familia de planos paralelos (de intervalos  $d$ ) estén en fase. Así se obtiene el difractograma correspondiente a la muestra.

Los difractogramas se han realizado en un difractómetro de rayos X modelo SIEMENS D-5000 (Figura 3.2). El difractograma de polvo desorientado se ha registrado desde 3 a 65 grados con una velocidad de barrido de 2 grados por

minuto. En el tubo generador de rayos X se utiliza como cátodo un filamento de wolframio y como ánodo una placa de cobre ( $\text{Cu K}_\alpha$ ). La intensidad de corriente y voltaje aplicados al tubo generador de rayos X ha sido de 30 mA y 40 Kv y las rendijas de divergencia y recepción de 1 y 0,18 grados, respectivamente. Las preparaciones se obtuvieron con la muestra en polvo, previamente molida en mortero de ágata, hasta alcanzar un tamaño de grano inferior a 88  $\mu\text{m}$ , siendo prensadas a una presión de 6 atm, asegurándose que la superficie sobre la cual iba a incidir el haz de rayos X estaba perfectamente plana.

Para la semi-cuantificación de los componentes cristalinos presentes en las muestras se utilizan las reflexiones y poderes reflectantes propuestos por Schultz (1964), Barahona (1974) y Brindley (1980).



Figura 3.2. Difractómetro de rayos X SIEMENS D-5000

### **3.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ANÁLISIS POR ENERGÍAS DISPERSIVAS (EDX)**

Utilizando estas dos técnicas de forma combinada se puede realizar un estudio morfológico y un análisis elemental de los componentes del material, que permite identificar los elementos presentes el mismo.

El fundamento de la técnica de SEM está basado en la interacción entre la fuente que excita al material y la respuesta del mismo. En esta interacción se produce una transferencia de energía. Cuando en el cátodo se calienta un filamento, se emite un haz de electrones que incide sobre la muestra colocada en el ánodo. Al ionizarse los átomos de la muestra se emiten electrones secundarios hacia el exterior, generando vacantes que son reemplazadas por un electrón de una órbita más externa y así sucesivamente, emitiéndose rayos X característicos, en función del número atómico (Ley de Moseley). Estos rayos X se recogen y se miden como longitudes de onda en el caso de la microsonda electrónica, o bien en forma de energía (energía dispersiva de rayos X).

El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido marca PHILIPS modelo XL 30 con fuente de wolframio (Figura 3.3). Las muestras se fijaron al portamuestras metálico mediante una lámina biadhesiva de grafito, cuya superficie fue posteriormente metalizada con oro para garantizar la conductividad, en un equipo BIO-RAD modelo SC 502. El mismo equipo de microscopía electrónica, permite realizar análisis químicos puntuales por energías dispersivas de rayos X con detector de silicio/litio y analizador DX4i de EDX.



Figura 3.3. Microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL 30 y analizador de energías dispersivas DX4i.

### 3.1.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE GASES POR EL MÉTODO BET

Para la medida de la superficie específica se ha utilizado el método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET) (Brunauer et al., 1938). Este método se basa en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a la de condensación de los mismos, y se resume en la ecuación BET (Ecuación 3.1):

$$\frac{P}{V_{ads}(P - P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Donde:

- $P$ , es presión parcial del gas que se adsorbe
- $P_0$ , es la tensión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción
- $V_m$ , es el volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa
- $C$ , es la constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato
- $V_{ads}$ , es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$ .

Si se emplean los datos experimentales correspondientes a la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de  $P/V_{\text{ads}}(P-P_0)$  frente a  $P/P_0$  será una línea recta según la Ecuación 3.1. En esta recta, mediante la pendiente y la ordenada en el origen se pueden calcular los valores de  $C$  y  $V_m$ . En la práctica, esta linealidad se presenta para un cierto intervalo de valores de  $P/P_0$ .

Una vez conocido el volumen de la monocapa, la superficie específica viene dada por la Ecuación 3.2:

$$S_g = \frac{V_m \cdot N A_m}{M \cdot g} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Donde:

- $N$ , es el número de Avogadro
- $M$ , es el volumen molar
- $V_m$ , es volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa
- $g$ , es el peso de la muestra de adsorbente empleado
- $A_m$ , es la sección ocupada por la molécula adsorbida, que se puede calcular asimilando el estado adsorbido al estado líquido. Para el caso del nitrógeno, a la temperatura de condensación ( $-196^\circ\text{C}$  ó  $77\text{K}$ ), se admite como valor de  $A_m$   $0,162\text{ nm}^2$  (IUPAC).

El equipo utilizado fue un equipo volumétrico de adsorción-desorción de nitrógeno estático MICROMETRICS ASAP 2000 (Figura 3.4).





Figura 3.4. Equipo volumétrico de adsorción-desorción de nitrógeno  
MICROMETRICS ASAP 2000.

### **3.1.5. ESPECTROMETRÍA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS LÁSER (DRL)**

El fundamento de la técnica se basa en que las partículas dispersan luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad, que depende del tamaño de la partícula. Un rayo láser monocromático que incida a través de un flujo gaseoso o líquido no reactivo (portadores de la muestra) produce una difracción de la luz que, a través de un sistema óptico, origina en el detector una figura de difracción, cuya energía de difracción sigue la ley de Airy. Esta imagen difractada consiste en una serie de anillos concéntricos, oscuros y brillantes alternativos (anillos de Airy, Figura 3.5), alrededor de un área central brillante. La intensidad de los anillos es proporcional al número de partículas detectadas por el rayo láser y su forma dependerá de los diferentes tamaños de partículas existentes.

Mediante una serie de aproximaciones y ecuaciones matemáticas, se obtiene el cálculo de la distribución de tamaños de partícula a partir de las figuras de difracción obtenidas en el detector.

Esta técnica posibilita la determinación de tamaños de partícula dado que el ángulo de difracción del rayo láser es inversamente proporcional al tamaño de partícula.

El difractómetro láser utilizado fue un modelo SYPATEC HELOS 12LA. (Figura 3.6) con dos sistemas de alimentación, seco y húmedo, y un rango de medida entre  $0,1\ \mu\text{m}$  y  $1750\ \mu\text{m}$ .



Figura 3.5. Anillos de Airy



Figura 3.6. Difractómetro láser SYPATEC HELOS 12LA

### 3.1.6. ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE

Otra de las técnicas utilizadas en la caracterización de materiales fue la determinación de las coordenadas colorimétricas, mediante un espectrofotómetro Minolta portátil CM-2500d (Figura 3.7), con procesador de datos, que permite obtener medidas con distintos iluminantes y ángulos de observación; también se pueden seleccionar diferentes espacios de color, en este caso se utilizó el sistema de coordenadas CIE  $L^* a^* b^*$  (Commission International de L'Eclairage), el cual ha sido adoptado en el ámbito internacional como la definición estandarizada del color.



Figura 3.7. Espectrofotómetro MINOLTA CM-2500d.

Diversas fuentes de luz hacen que los colores parezcan diferentes, por lo que es preciso definir la fuente de iluminación. Existen 3 iluminantes estándar (Figura 3.8) que son:

- $D_{65}$ , que representa la luz diurna. Incluye las longitudes de onda del ultravioleta, con un color correspondiente a una temperatura de 6504°K.
- C, luz diurna que no incluye las longitudes de onda del ultravioleta. Corresponde a una temperatura de 6774°K.
- A, luz incandescente que coincide con una temperatura de 2856°K.

La sensibilidad del color también varía al cambiar el ángulo de visión. Existen dos ángulos de observación definidos por CIE que son de  $2^\circ$  y  $10^\circ$ , y que reciben el nombre de observadores estándar. La diferencia consiste en el campo de visión que se consigue con cada uno de ellos. Por ejemplo, a una misma distancia de 50 cm, con el observador estándar  $2^\circ$ , el campo visual sería un círculo de diámetro 1,7 cm, mientras que para el observador estándar  $10^\circ$ , el diámetro sería de 8,8 cm.

Para las medidas realizadas en el presente estudio se tomaron como referencia el iluminante  $D_{65}$  y el observador estándar de  $10^\circ$ .

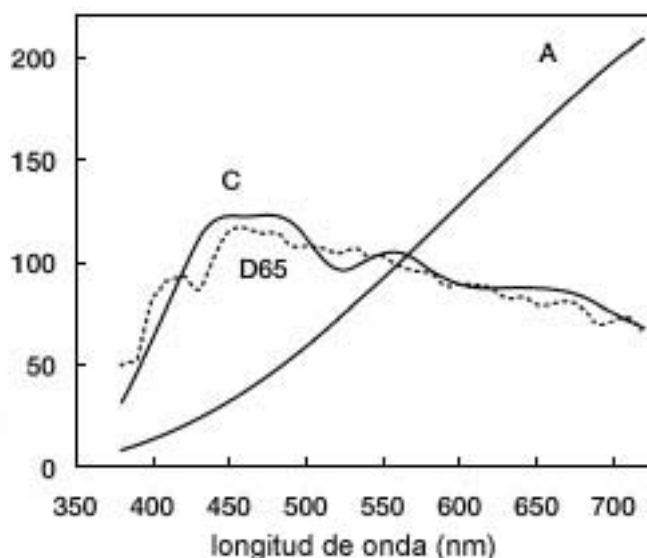


Figura 3.8. Representación del poder espectral relativo en porcentaje frente a la longitud de onda de los distintos iluminantes CIE

El espacio de color  $L^*a^*b^*$  consta de tres ejes:

- **$L^*$** : eje vertical que representa la medida de la luminosidad de un color;
- **$a^*$** : uno de los dos ejes horizontales; representa una medida del contenido de rojo o de verde (si un color tiene rojo  $a^*$  será positiva, mientras que si  $a^*$  es negativa entonces el color tendrá cierta cantidad de verde);
- **$b^*$** : el otro eje horizontal, perpendicular al eje  $a^*$ . Valores positivos de  $b^*$  indican contenidos de amarillo, mientras que valores negativos de  $b^*$  llevan a contenidos de azul.

Este espacio de color  $L^* a^* b^*$  (Figura 3.9) permite realizar una transformación para interpretar cambios en la saturación y/o en la tonalidad de un color. Si en lugar de emplear las coordenadas cartesianas  $a^* b^*$ , se utilizan coordenadas polares, se llega a la variante del espacio de color  $L^* C^* h^*$ , en el cual:

- $C^*$ , es la medida de la saturación o croma de un color, siendo calculada desde el punto central del espacio de color, es decir, el eje cromático donde  $a^*=b^*=0$  y a lo largo de una línea recta que se extiende hacia fuera de dicho punto. Un valor cero para  $C^*$  indica un color acromático, sin ninguna orientación hacia rojo, verde, azul o amarillo, y un color con un valor de  $C^*$ , por ejemplo 85, es un color altamente saturado.
- $h^*$ , es el ángulo que mide la tonalidad, indicando la orientación relativa del color respecto al origen  $0^\circ$ . Si el círculo  $a^*b^*$  entero se divide en  $360^\circ$ , como toda circunferencia y se define el origen  $0^\circ$  en la posición  $a^*$  positiva y  $b^*=0$ , es decir, donde se situaría un color estrictamente rojo, se puede desplazar en sentido contrario a las agujas de un reloj de tal forma que un color estrictamente amarillo se encontraría en un ángulo de  $90^\circ$ , un verde estricto en  $180^\circ$  y un azul estricto en  $270^\circ$ .

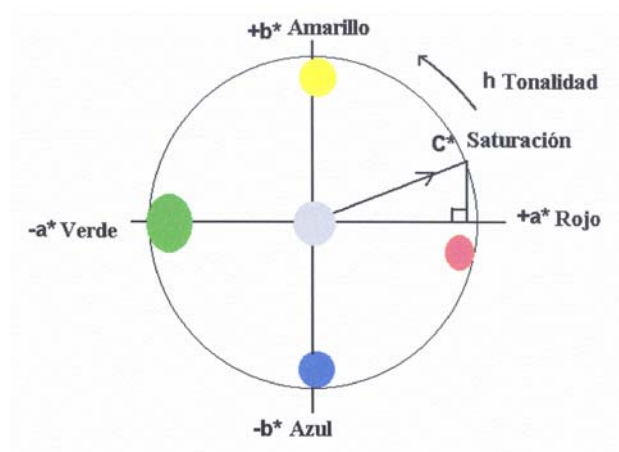


Figura 3.9. Representación esquemática del espacio de color  $L^*, a^*, b^*$ .

### **3.1.7. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)**

En la presente Tesis Doctoral se ha aplicado análisis térmico diferencial (ATD) combinado con análisis termogravimétrico (TG), ya que la utilización de una sola técnica termoanalítica no proporciona, normalmente, información suficiente sobre un determinado sistema y es necesario utilizar otras técnicas que aporten información adicional. Estas dos técnicas se describen a continuación.

El análisis térmico diferencial es una técnica en la cual se mide la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) entre un material y una sustancia de referencia térmicamente inerte, mientras ambas están sometidas a un programa de calentamiento o enfriamiento controlado. El incremento de temperatura se puede representar en función del tiempo o de la temperatura de referencia o del horno. Cuando la muestra experimenta un cambio en su estado físico o una reacción química absorbe o desprende calor. Mediante la curva de ATD se obtiene información sobre las transformaciones que ocurren como efecto de la temperatura en la muestra.

La termogravimetría, por su parte, es una técnica en la que la masa de una sustancia es medida continuamente en función de la temperatura. El tipo de análisis termogravimétrico más utilizado es el dinámico, donde la muestra se somete a un programa de calentamiento determinado, generalmente, a velocidad constante. Una curva termogravimétrica representa el peso de la muestra en cada instante en ordenadas, y la temperatura y/o el tiempo en el eje de abscisas. El peso se puede representar en mg o bien en tanto por ciento (%) de muestra original. La curva TG da información sobre la estabilidad térmica y composición de la muestra inicial, de los productos intermedios que pudieran formarse y de la composición del residuo, si existe.

El instrumento de análisis térmico diferencial/termogravimétrico simultáneo utilizado fue un analizador STANTON modelo STA 781 con temperatura de trabajo desde temperatura ambiente hasta 1350°C (Figura 3.10).



Figura 3.10. Instrumento de análisis térmico diferencial/termogravimétrico simultáneo STANTON STA 781

### **3.1.8. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

La espectroscopía de absorción infrarroja es una técnica empleada habitualmente para la identificación de materiales. Se fundamenta en que las moléculas, a temperatura ambiente, realizan constantes vibraciones alrededor de su posición de equilibrio. Las frecuencias vibracionales son del mismo orden que las de la radiación infrarroja, dando lugar a interacciones en el momento dipolar de la molécula, que, por resonancia, absorbe toda o parte de la radiación incidente generando el espectro infrarrojo, en función de la frecuencia o longitud de onda transmitida.

El uso de la espectroscopía infrarroja para la determinación cualitativa de los grupos funcionales es cada vez más común en el campo de la química del cemento. En la presente Tesis Doctoral se ha utilizado para la caracterización cualitativa tanto de los productos calcinados de partida, como de los productos de reacción en los diferentes sistemas estudiados.

El espectrofotómetro empleado fue el equipo FTIR ATIMATTSON, Génesis series FTIR-TM (Figura 3.11). Las muestras sólidas se prepararon por el

método de pastillas de KBr. En la preparación de las mismas se utilizó una cantidad de muestra problema de 1,0-1,1 mg y 300 mg de KBr, la mezcla se homogeniza en un mortero de ágata y se introduce en un molde, donde mediante vacío y presión se obtiene la pastilla para realizar el espectro. El barrido de frecuencias se efectuó en el rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .



Figura 3.11. Espectrofotómetro FTIR ATIMATTSON Génesis series FTIR-TM

### 3.1.9. POROSIMETRÍA DE MERCURIO

Mediante la porosimetría de mercurio se lleva a cabo un estudio de los cambios y distribución de los tamaños de poro que se producen en las pastas con el tiempo de reacción. El mercurio (Hg) es un líquido que no humedece a la mayoría de los materiales, de modo que debe ser introducido dentro de los poros de los materiales. La medida del tamaño y del volumen de los poros se consigue inundando una muestra del material en cuestión con una cantidad limitada de mercurio y luego aumentando hidráulicamente la presión. La disminución del mercurio libre, que es igual al que invadió los poros, se calcula en función de la presión aplicada. Estos datos proporcionan directamente el volumen de poros, y con la ayuda de un modelo de poro, se llega a una distribución dimensional del tamaño de los mismos. La reducción de presión a partir del nivel en el cual los poros se llenan suele resultar algo inferior a la de la extrusión completa de mercurio. De esta forma se logra información sobre la naturaleza de los poros internos.



El estudio de la porosidad de las distintas muestras se ha realizado utilizando un porosímetro de mercurio marca Micromeritics Autopore IV 9500 (Figura 3.12), que alcanza una presión de 32.996,15 psi (227,5 MPa), lo que equivale a la determinación de tamaños de poro de hasta 0,0067  $\mu\text{m}$ . El ángulo de contacto del mercurio con el que se ha trabajado es de 141,3°, y el valor de la tensión superficial de mercurio es de 485 dinas/cm<sup>2</sup>.

Con este método se ha averiguado la presión total, expresada en %, además de la distribución de poros en diferentes intervalos de tamaño, también expresada como tanto por ciento.



Figura 3.12. Porosímetro de mercurio Micromeritics Autopore IV 9500

### **3.1.10. MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD PUZOLÁNICA**

Para determinar la actividad puzolánica de los materiales sometidos a estudio se utilizó un método acelerado basado en el ensayo de puzolanicidad para cementos puzolánicos recogido en la norma UNE-EN 196-5:2006.

El ensayo recogido en esta norma, conocido como ensayo de Fratini, se basa en la reacción del material puzolánico con la cal liberada durante la hidratación del cemento. La concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  y la alcalinidad del líquido en contacto con la pasta es analizada a las edades fijadas por la norma (8 y 15 días), y se aplica sobre mezclas de cemento y el material a determinar.

El método utilizado en esta Tesis Doctoral consiste en poner en contacto el material bajo estudio, con una disolución saturada en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $40^\circ\text{C}$ . En este caso no se realiza una mezcla con cemento como en la metodología propuesta por la norma, para evitar la interferencia de los componentes del cemento. La temperatura mencionada se emplea en acelerar la reacción y poder obtener resultados a tiempos menores.

La muestra se introduce en la disolución de cal durante periodos de tiempo determinados, tales como 1, 7, 28, 90, 180 y 360 días. Una vez superado este lapso temporal se valora la disolución para obtener las concentraciones reales de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ .

El procedimiento para determinar la actividad puzolánica es el siguiente:

La disolución saturada de cal (que se encuentra a la temperatura de  $40^\circ\text{C}$ ) se filtra lo más rápido posible para evitar carbonataciones, con un filtro de tamaño de poro 240. A continuación se toman 75 mL de este filtrado y 1 g de muestra, en botes de polietileno de cierre hermético para evitar pérdidas. La mezcla se agita enérgicamente. Estos botes se dejan en una estufa de laboratorio a  $40^\circ\text{C}$  el tiempo deseado.

Una vez transcurrido el tiempo fijado, se procede a la valoración de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ . La valoración de los iones  $\text{OH}^-$  se realiza con  $\text{HCl}$ , utilizando como indicador naranja de metilo; y la de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  se hace con AEDT y como indicador se usa calceína.

Para determinar la cal fijada por cada muestra se resta a la concentración de la disolución saturada de cal el valor obtenido. La concentración estimada de  $\text{Ca}^{2+}$  en la disolución saturada a esta temperatura es de 17,68 mmol/L.

Al finalizar el ensayo, se obtiene un residuo sólido con el que se procede al estudio de la cinética de reacción mediante la identificación de las fases hidratadas formadas durante la reacción puzolánica. Para el estudio de estos compuestos hidratados, los residuos obtenidos en cada caso se lavan con etanol y se secan a 105°C durante 24 horas, para asegurar que se elimina el agua presente en estas muestras (agua libre) y, de esta manera, la reacción de hidratación no prosiga.

### **3.1.11. DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD PLÁSTICA DE LAS PASTAS DE CEMENTO**

La reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir, este término fue introducido por Bingham en 1929 (Bingham, 1944). Un fluido se define como una sustancia que se deforma continuamente bajo la aplicación de esfuerzos externos. Las propiedades reológicas se definen a partir de la relación existente entre fuerza o sistema de fuerzas externas y su respuesta, ya sea como deformación o flujo. Todo fluido se va deformar en mayor o menor medida al someterse a un sistema de fuerzas externas.

Existen 3 tipos de fluidos (Harris, 1977):

- 1) Newtonianos (proporcionalidad entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de deformación).
- 2) No newtonianos (no hay proporcionalidad entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de deformación)
- 3) Viscoelásticos (se comportan como líquidos y sólidos, presentando propiedades de ambos).

Las pastas de cemento no son fluidos newtonianos, sino que presentan un comportamiento viscoelástico. La representación del esfuerzo de cizalla frente al gradiente de velocidad puede ajustarse a una línea recta o a una curva, que no pasan por el origen de coordenadas. Estas curvas se pueden ajustar a distintos modelos reológicos y de esta forma, definir el comportamiento reológico de las pastas de cemento en función de parámetros reológicos.

El comportamiento reológico de las pastas se estudió usando un reómetro CSL<sup>2</sup> 500 CarriMed TA INSTRUMENTS, con un rotor de hélice (Figura 3.13).



Figura 3.13. Reómetro CSL<sup>2</sup> 500.

Se utilizó un método que consistía en aplicar una velocidad inicial de cizalla de  $50 \text{ s}^{-1}$  durante 10 minutos seguido de un incremento de la velocidad, en primer lugar de  $0,15$  a  $10 \text{ s}^{-1}$  durante 30 segundos, y en segundo lugar de  $10$  a  $200 \text{ s}^{-1}$  durante 30 segundos.

### 3.1.12. ELABORACIÓN Y CURADO DE LAS PASTAS

Para la determinación de resistencias mecánicas en pastas de cemento se utilizaron probetas de dimensiones  $1 \times 1 \times 6 \text{ cm}$ , basadas en el método de Koch-Steinegger (1968). Estas probetas se fabricaron en moldes de acero, con capacidad de 6 probetas cada molde (Figura 3.14a).

El amasado se realiza de forma manual, durante un tiempo de 60 segundos. Una vez amasada la pasta se llenan los moldes previamente engrasados y a las 24 horas se desmoldan las probetas que se almacenan en balsas de

curado, sumergidas en agua a una temperatura de  $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ , para su curado a las edades previstas, que son, en este caso 1, 7, 28, 180 y 360 días.

Una vez cumplida la edad de curado se rompen a flexotracción y compresión en una prensa modelo IBERTEST AUTOTEST 200/10-SW, equipada con un adaptador para la rotura de probetas de 1x1x6 cm. (Figura 3.14b).

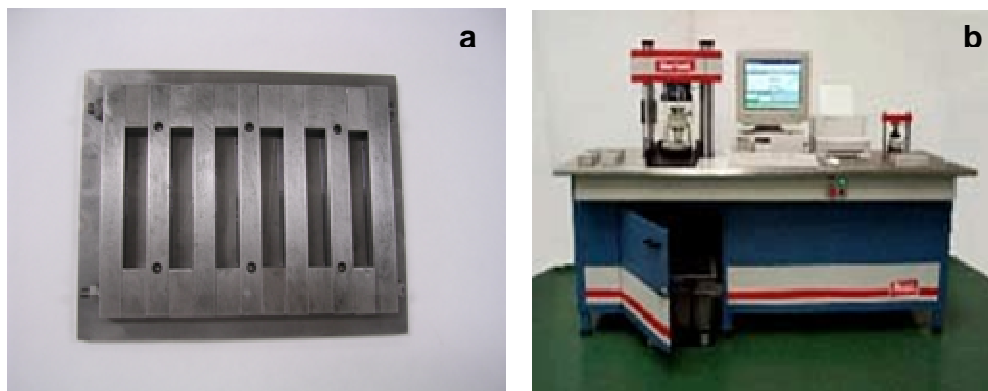


Figura 3.14 a) Molde para probetas de dimensiones 1x1x6 cm. b) Prensa IBERTEST AUTOTEST 200/10 SW.

## 3.2. MATERIALES

En este apartado se describen los materiales que se van a utilizar en el transcurso de la presente Tesis Doctoral:

### 3.2.1. CEMENTO PÓRTLAND

El cemento utilizado para la realización de las distintas mezclas fue un cemento comercial designado como CEM I 42,5R según la normativa vigente. Este tipo de cemento se caracteriza por presentar una composición en masa entre 95-100% de clinker y 0-5% de componentes minoritarios (componentes inorgánicos especialmente seleccionados, usados en proporción inferior al 5% en masa respecto de la suma de todos los componentes principales y minoritarios) (UNE-EN 197-1:2000).

La composición química del cemento utilizado, obtenida mediante fluorescencia de rayos X (FRX), aparece en la tabla 3.1.

ÓXIDOS (%)	CEM I 42,5 R
SiO <sub>2</sub>	19,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,08
CaO	62,44
MgO	1,21
SO <sub>3</sub>	3,29
K <sub>2</sub> O	0,89
Na <sub>2</sub> O	0,27
TiO <sub>2</sub>	0,24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11
PPC	2,72

Tabla 3.1. Composición química del cemento

De la tabla 3.1 se infiere que el componente mayoritario es el óxido de calcio, seguido por el óxido de silicio, y en menor proporción se encuentran el óxido de aluminio, de azufre y hierro.

Como se describe en el apartado 1.2.2, el cemento Pórtland está compuesto principalmente por óxido de calcio, óxido de silicio y óxido de aluminio, además de otros óxidos minoritarios, entre los que destacan el trióxido de azufre (azufre que se incorpora como regulador de fraguado en forma de yeso), óxido de hierro (III) y el óxido de magnesio.

En el caso del cemento utilizado, si se asume que está constituido exclusivamente por clinker y yeso, su composición potencial ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  y una fase ferrítica, de composición próxima a  $C_4AF$ ) puede calcularse a través del contenido de sus óxidos principales mediante la ecuación de Bogue (Taylor, 1997).

Este método supone que el estado de equilibrio se alcanza en el proceso de clinkerización de las materias primas y éste se mantiene durante todo el enfriamiento. Además, se considera que todas las fases presentan un estado cristalino.

Las fórmulas de Bogue para el caso en que la relación  $Al_2O_3/SiO_2$  es mayor que 0,64 (el cemento utilizado en este estudio presenta una relación  $Al_2O_3/SiO_2=1,70$ ) son:

$$\% C_3S = 4,07 \%CaO - (7,60 \% SiO_2 + 6,72 \% Al_2O_3 + 1,43 \%Fe_2O_3)$$

$$\% C_2S = 2,87 \%SiO_2 - 0,754 \% C_3S$$

$$\% C_3A = 2,65 \% Al_2O_3 - 1,68 \% Fe_2O_3$$

$$\% C_4AF = 3,04 \%Fe_2O_3$$

donde los porcentajes de los distintos óxidos proceden del análisis químico por FRX (Tabla 3.1)

El resultado de los cálculos precedentes da lugar a la siguiente mineralogía en el clinker:

$C_3S = 67,4\%$

$C_2S = 8,6\%$

$C_3A = 9,28\%$

$C_4AF = 9,97\%$

No obstante, estos datos conllevan una serie de errores, debido a que los postulados de partida no son del todo ciertos, sobre todo si el cemento tiene alto contenido en adiciones.

### **3.2.2. HIDRÓXIDO CÁLCICO**

El método descrito en el apartado 3.1 para la evaluación de la actividad puzolánica en el sistema lodo calcinado/disolución saturada de cal, emplea hidróxido cálcico ( $Ca(OH)_2$ ) para la realización de las disoluciones. El producto utilizado es hidróxido cálcico comercial en polvo de la marca PANREAC (Riqueza (compl. mínima) 95%).

### **3.2.3. LODO DE PAPEL**

El lodo de papel de partida se recibe por cortesía de la fábrica HOLMEN PAPER MADRID, S.L., cuya sede se encuentra en Fuenlabrada (Madrid). Esta empresa utiliza como materia prima en su proceso industrial un 100% de papel reciclado, sin incorporar, por tanto, celulosa virgen procedente de la madera.

Durante el proceso de fabricación, los lodos generados como residuos, se van almacenando en el exterior de la fábrica, como se muestra en la Figura 3.15. Este lodo acoge un 40-50% de humedad, por lo que es necesario secarlo en estufa a 105°C durante 24 horas para su manipulación en el estudio que se ha realizado.

El aspecto y forma de los lodos secos se comprueba en la Figura 3.16. Los lodos están constituidos por aglomerados de fibras de celulosa con materiales inorgánicos, en diferentes tamaños y formas, mostrando una coloración grisácea generalizada, debido al proceso de destintado donde se



generan. La tabla 3.2 muestra la distribución de los tamaños de estas aglomeraciones.



Figura 3.15. Almacenaje de los lodos en fábrica



Figura 3.16. Aspecto del lodo de partida.

Tamaños (mm)	25	20	16	12,5	8	5	4	2	1	0,5	0,25	0,125	0,063
% Residuo	100	97	87	79	53,7	37,6	28,0	3,8	1,9	1,2	0,7	0,3	0,1

Tabla 3.2. Composición granulométrica del lodo inicial.

# CAPÍTULO 4:

## RESULTADOS Y

## DISCUSIÓN

## 4.1. CARACTERIZACIÓN DEL LODO DE PAPEL

A continuación se caracteriza el residuo de papel objeto de estudio en esta Tesis Doctoral, tanto química, morfológica como mineralógicamente. Estos aspectos son de gran importancia para la transformación un lodo procedente del reciclaje de papel, en una puzolana, que pueda ser utilizada como material con propiedades cementantes.

Este residuo se caracteriza desde dos puntos de vista:

- Caracterización química
- Caracterización mineralógica y morfológica

### 4.1.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La caracterización química del lodo de papel de partida se ha llevado a cabo mediante fluorescencia de rayos X (FRX) y sus resultados se muestran en la tabla 4.1. La pérdida por calcinación (PPC) se determinó calcinando la muestra a 975°C durante 1 hora.

ÓXIDOS (%)	LODO DE PARTIDA
SiO <sub>2</sub>	18,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55
CaO	19,82
MgO	2,58
K <sub>2</sub> O	0,33
Na <sub>2</sub> O	0,21
TiO <sub>2</sub>	0,25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,26
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10
PPC	47,62
TOTAL	99,87

Tabla 4.1. Composición química del lodo inicial

Los resultados muestran que los componentes mayoritarios del lodo de papel son óxido de calcio, sílice, alúmina, y óxido de magnesio, compuestos similares a las que presenta el cemento Pórtland, aunque con diferentes porcentajes.

Una comparación entre el residuo paplero y el cemento Pórtland se representa en el diagrama de fases ternario (Figura 4.1), en el que se representan la concentración de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en tanto por uno.

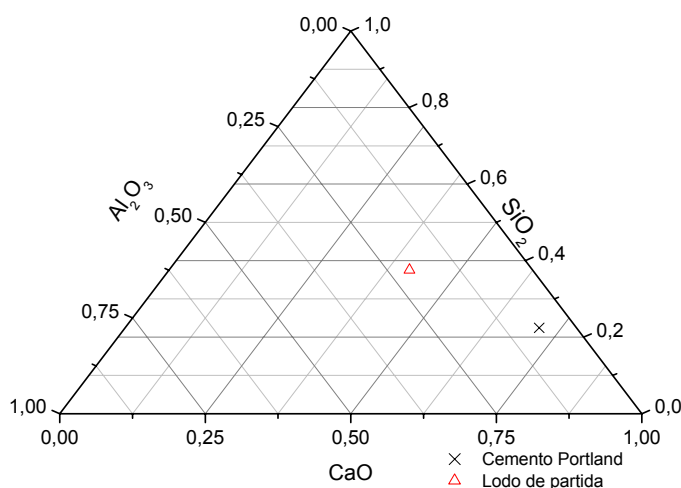


Figura 4.1. Diagrama de fases del cemento y el lodo de partida.

En la composición química se observa también la presencia minoritaria de otros óxidos metálicos tales como los de hierro (III), potasio, fósforo, sodio y manganeso (III). Todos estos óxidos se encuentran por debajo del 1%.

Aplicando los resultados obtenidos por FRX a los métodos de análisis "Convención Micas" y "Convención Feldespatos" se puede cuantificar de una manera aproximada, los porcentajes de los componentes existentes en estos residuos, obteniéndose la composición que se refleja en la Tabla 4.2.

Componentes	Calcita	Materia orgánica	Caolinita	Otros filosilicatos	Cuarzo
%	35,30	29,20	20,83	8,56	1,71

Tabla 4.2. Composición obtenida aplicando Convención micas y feldespatos

La pérdida por calcinación (PPC) del lodo de papel, una vez seco, es de 47,62%. Este elevado valor se debe a la coexistencia de tres procesos principales: eliminación de la materia orgánica (celulosa), deshidroxilación de la caolinita y descomposición de la calcita, presentes en el residuo de papel.

#### **4.1.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y MORFOLÓGICA**

La composición mineralógica y morfológica del lodo de papel se llevó a cabo mediante el análisis por difracción de rayos X (DRX) del lodo de papel y como se ha comentado en el capítulo 3.1., la identificación de los componentes mineralógicos, evolución y los aspectos texturales se ha llevado a cabo por SEM/EDX.

##### **4.1.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)**

El difractograma del lodo de papel inicial se muestra en la Figura 4.2. Se observa la presencia de dos fases mayoritarias: calcita (difracciones principales a  $2\theta=29,4^\circ$ ,  $39,4^\circ$ ,  $43,1^\circ$ ,  $47,5^\circ$  y  $48,5^\circ$ ) y caolinita ( $2\theta=12,34^\circ$  y  $24,85^\circ$ ).

Se identifican, además, otras fases cristalinas minoritarias como talco ( $9,45^\circ$ ), clorita ( $6,22^\circ$ ), y filosilicatos ( $19,94^\circ$ ). Todos estos componentes mineralógicos son la base de las cargas propias del proceso industrial para conseguir la calidad del papel. La empresa que suministra el lodo de papel utiliza en su proceso industrial exclusivamente caliza y caolín.

En general, las cargas minerales mas empleadas en el tratamiento del papel son el caolín (es la de mejor calidad), el yeso, el talco, los carbonatos de calcio y las tierras naturales.

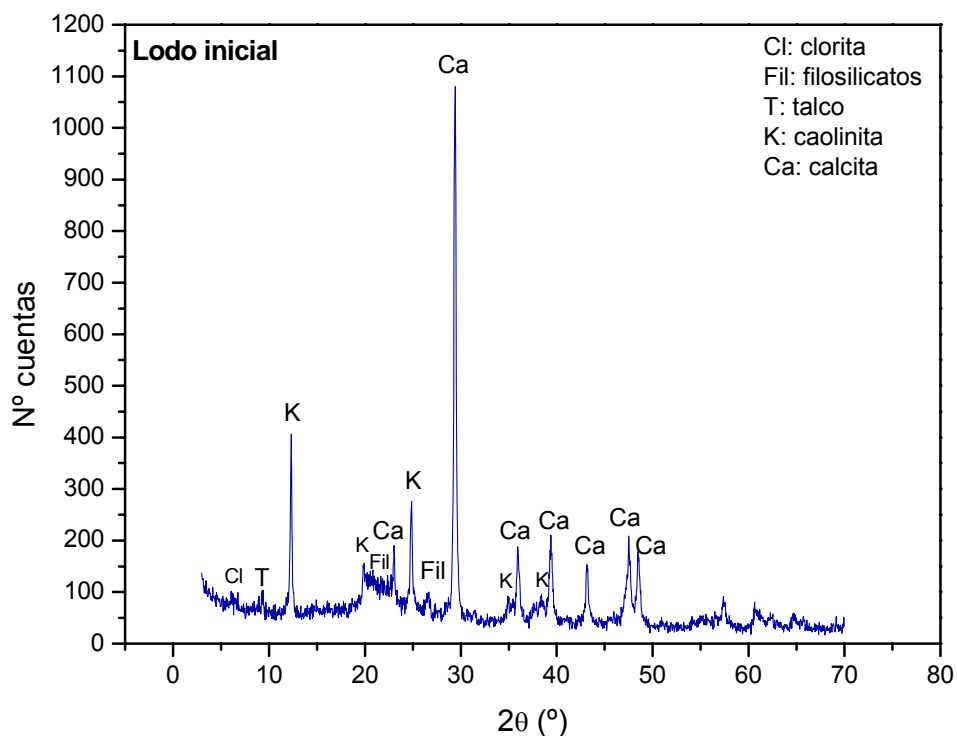


Figura 4.2. Difractograma del lodo de papel inicial.

Para conocer la composición mineralógica del lodo inicial, se llevó a cabo una semi-cuantificación de la fracción cristalina utilizando los poderes reflectantes de los minerales presentes. En este caso, caolinita (poder reflectante=1 para el pico  $2\theta=12,34^\circ$ ), calcita (poder reflectante=1 para el pico  $2\theta=29,4^\circ$ ), talco (poder reflectante=4,94 para el pico  $2\theta=9,45^\circ$ ), clorita (poder reflectante=4 para el pico  $2\theta=6,22^\circ$ ), filosilicatos (poder reflectante=0,10 para el pico  $2\theta=19,94^\circ$ ). Los resultados se presentan en la tabla 4.3:

% Mineral	Calcita	Caolinita	Talco	Clorita	Filosilicatos
Lodo inicial	57	25	6	12	Trazas

Tabla 4.3. Composición mineralógica del lodo inicial.

#### 4.1.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS POR ENERGÍAS DISPERSIVAS (SEM/EDX)

Las morfologías encontradas para el estudio del lodo inicial, así como su análisis mediante energías dispersivas se recogen en los Anexos I.1 y II.1, respectivamente.

A continuación se muestran las morfologías más representativas. En la Figura 4.3a se aprecia una vista general de la apariencia del lodo de papel. Como era lógico esperar, el residuo está formado por elementos de diferentes morfologías y tamaños debido a la presencia de fibras de celulosa y distintos compuestos inorgánicos. Las mencionadas fibras están embebidas en agregados cristalinos de mayor o menor tamaño (entre 200 y 50µm, aproximadamente).

La Figura 4.3b presenta el detalle de una de las fibras de celulosa, recubierta por depósitos minerales, constituidos principalmente por silicio, aluminio y calcio.

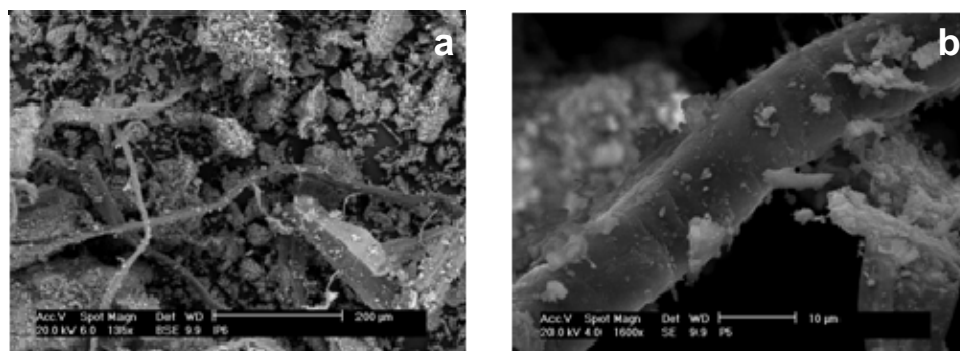


Figura 4.3.a) Aspecto general del lodo de partida. b) Detalle de fibra de celulosa.

En general, toda la matriz exhibe una gran cantidad de calcio, que está presente en todos los análisis puntuales realizados mediante EDX (Anexo II.1). Un detalle del depósito de calcio se proporciona en la Figura 4.4a. El microanálisis muestra un contenido en CaO del 34%, depositado sobre

caolinita y talco, ya que también aparecen en la composición óxido de silicio, aluminio y magnesio.

La caolinita se manifiesta como agregados de forma laminar (Figura 4.4b) típicos de la familia de los filosilicatos, aunque se yuxtaponen generando estructuras de mayor tamaño.

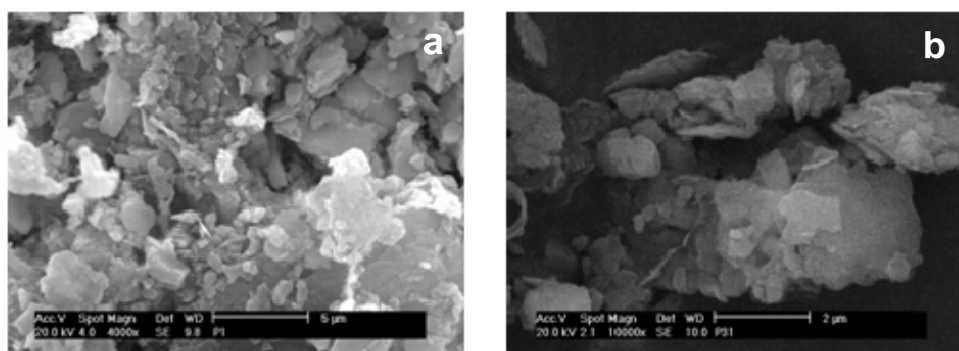


Figura 4.4.a) Detalle del depósito de calcio. b) Agregados de caolinita.

También es frecuente detectar agregados de filosilicatos, caolinita y talco, (Anexo I.1). En este agregado se identifica azufre, que puede provenir del tratamiento del blanqueo del papel (Anexo II.1). En las fibras se encuentran como elementos presentes Ca, Si, Al y Mg, pero en este caso, se ha identificado también sodio en la composición, que sólo puede proceder de las fibras de celulosa.

Los componentes mayoritarios encontrados en los distintos componentes del lodo de papel son óxido de calcio, sílice y alúmina y óxido de magnesio. Dependiendo de la morfología estudiada, en algunos casos se detectan azufre, sodio, fósforo e incluso cobalto, este último en bajo porcentaje.



## **4.2. CALCINACIÓN DEL LODO DE PARTIDA**

En este apartado se describe la calcinación del residuo de partida, lodo de papel, en distintas condiciones, así como la caracterización de los lodos calcinados obtenidos.

### **4.2.1. CONDICIONES DE CALCINACIÓN DEL LODO DE PARTIDA**

El principal objetivo de esta Tesis Doctoral es la transformación de un residuo de la industria papelera en un material puzolánico, por lo que la calcinación del lodo es un paso fundamental en la obtención de dicha puzolana.

La caolinita de partida en esta Tesis Doctoral no proviene de una fuente natural, sino de un residuo de papel, por lo que la temperatura de calcinación puede variar respecto a las condiciones reflejadas en la bibliografía. Además, este residuo contiene cierta proporción de celulosa, debido al proceso industrial del que procede, por lo que es necesario que esta calcinación sea a una temperatura suficiente para eliminar toda la materia orgánica.

En un estudio pionero realizado por Pèra y Amrouz (Pèra y Amrouz, 1998) se utilizaron lodos de papel y se activaron como materiales puzolánicos calcinándolos a 700, 750 y 800°C y con tiempos de permanencia en el horno de 2 y 5 horas. Por lo tanto, en este estudio se parte de las temperaturas de referencia que están en concordancia con gran parte de la bibliografía consultada.

Las condiciones utilizadas aparecen reflejadas en la Tabla 4.4.

Muestra	Temperatura de Calcinación (°C)	Tiempo permanencia en el horno (horas)
LPC1	700	2
LPC2		5
LPC3	750	2
LPC4		5
LPC5	800	2

Tabla 4.4. Condiciones de calcinación

La calcinación se efectuó en un horno eléctrico de laboratorio a una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Los productos, una vez calcinados, se enfriaron hasta temperatura ambiente en un desecador; luego se trituraron en un mortero de ágata y se tamizaron con malla de 45  $\mu\text{m}$ , recogiendo la fracción no retenida.

## 4.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS LODOS CALCINADOS

De la misma forma que se estudió el lodo de papel de partida, es necesario fijar los diferentes parámetros en los lodos una vez que han sido calcinados a temperaturas y tiempos de permanencia diversos.

En esta caracterización se atendió a los distintos parámetros que pueden influir en la estructura y propiedades de los lodos calcinados, como son:

- Caracterización química mediante FRX.
- Caracterización física, para la que se emplearon las técnicas de determinación de superficie específica, la distribución del tamaño de partícula (DRL) y la determinación de color y blancura.
- Caracterización mineralógica y morfológica a través de las técnicas DRX, SEM/EDX, ATD/TG y FTIR.

### 4.2.2.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La composición química se determinó mediante fluorescencia de rayos X (FRX) obteniéndose los resultados que aparecen en la tabla 4.5. En la mencionada tabla, también se recoge la composición ideal de la metacaolinita, además de la composición química de un metacaolín comercial.

De la misma manera que el lodo inicial, los lodos calcinados están compuestos, principalmente, por óxido de calcio, sílice, alúmina y óxido de magnesio.

Se detecta que la composición química de los lodos una vez calcinados se aleja de las relativas tanto de la metacaolinita ideal, como del metacaolín comercial.

Óxido	Composición química (%)						
	LPC1	LPC2	LPC3	LPC4	LPC5	MK	MK comercial
SiO <sub>2</sub>	30,2	33,4	34,9	34,7	35,7	54,1	51,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,0	19,5	20,2	20,2	20,5	45,9	41,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	-	4,64
CaO	31,4	32,2	32,7	33,2	33,5	-	0,09
MgO	3,7	4,3	4,4	4,3	4,6	-	0,16
K <sub>2</sub> O	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	-	0,62
Na <sub>2</sub> O	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	0,01
TiO <sub>2</sub>	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	-	0,83
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	-	-
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	-	-
SO <sub>3</sub>	0,27	0,20	0,31	0,50	0,31	-	-
Cl	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	-	-
PPC	14,5	8,5	5,5	5,1	3,4	-	0,60

Tabla 4.5. Composición química de los lodos calcinados

Los contenidos tanto de sílice (30-36%) como de alúmina (18-21%) se encuentran muy por debajo de los relativos para metacaolines comerciales y obtenidos por calcinación de caolinita (50-55% SiO<sub>2</sub>, 40-45% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Curcio et al., 1998; Ramlochan et al., 2000; Frías et al., 2000; Brooks et al., 2000). Además, la concentración de CaO es muy elevada debido a que la metacaolinita se consigue a partir de un subproducto industrial, en el que se reconoce un alto contenido en calcita, lo que explica el elevado porcentaje de CaO, en detrimento de sílice y alúmina.

Respecto a las cantidades tanto de SO<sub>3</sub> como de cloruros se encuentran en valores mínimos en todos los casos, no superando el 0,5%.

La variación de la pérdida por calcinación (PPC), calculada mediante el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 196-2:2006, se debe, principalmente, a la cantidad de carbonato descompuesto durante la calcinación a las distintas temperaturas, como se explicará posteriormente.

#### 4.2.2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICA

Atendiendo a las características físicas que presentan los lodos calcinados, se llevó a cabo la determinación de la superficie específica mediante el método BET; también se utilizó la espectrometría por difracción de rayos láser para establecer la distribución de partículas presentes en los distintos lodos calcinados, y por último, se midieron las coordenadas cromáticas y la blancura para todos los lodos estudiados.

##### 4.2.2.2.1 SUPERFICIE ESPECÍFICA BET

Los materiales puzolánicos poseen habitualmente una finura superior a la del cemento Pórtland. Para determinar la superficie específica de los distintos lodos calcinados se utilizó el método de Brunauer, Emmet y Teller, (Brunauer et al., 1938) más conocido como método BET antes descrito. Los resultados obtenidos aparecen reflejados en la Figura 4.5.

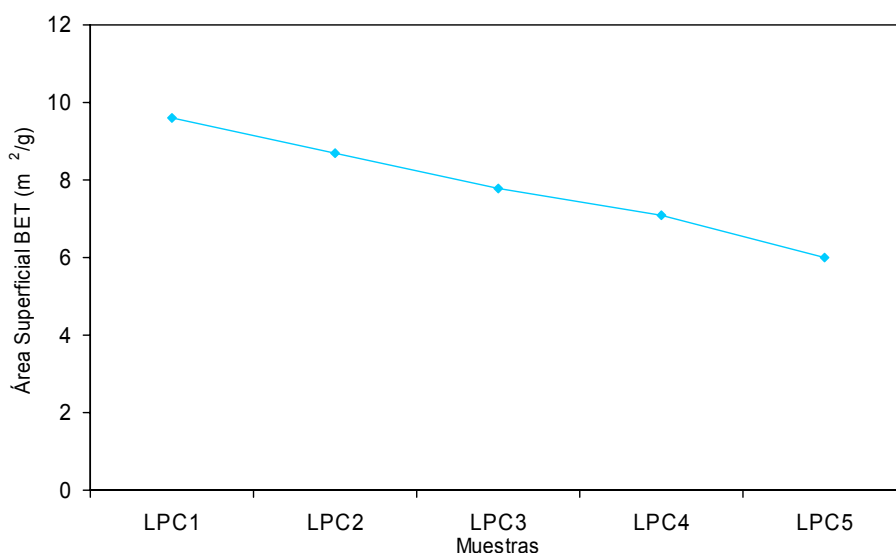


Figura 4.5. Área superficial BET de los lodos calcinados.

Los valores se encuentran comprendidos entre 6 y 9 m²/g, todos ellos superiores al de un cemento Pórtland ordinario que suele situarse entre 0,30-0,35 m²/g (Taylor, 1997). El lodo calcinado que presenta una mayor superficie

específica es el LPC1 (9,6 m<sup>2</sup>/g). Este dato va disminuyendo al aumentar tanto la temperatura como el tiempo de calcinación, presentando el lodo calcinado a mayor temperatura (800°C) una superficie específica de 6,0 m<sup>2</sup>/g, valor que aún siendo el menor presentado por los distintos lodos, está muy por encima del obtenido para el cemento Pórtland.

Con esta característica se puede predecir una mayor reactividad del lodo LPC1, ya que logra una superior superficie específica, esperándose una reactividad decreciente según la serie:

$$\text{LPC1} > \text{LPC2} > \text{LPC3} > \text{LPC4} > \text{LPC5}$$

Esta reactividad tendrá que ser comprobada más adelante cuando se estudie la cinética de reacción de los lodos calcinados con el hidróxido cálcico.

#### 4.2.2.2.2 ESPECTROMETRÍA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS LÁSER

El estudio de la distribución de tamaños de partícula mediante esta técnica se llevó a cabo en sistema húmedo, utilizando como medio dispersante alcohol isopropílico. Para la medida se sometió a las muestras a un proceso de agitación y ultrasonidos, con el objeto de conseguir la correcta dispersión de las partículas en el líquido no reactivo.

Se representan dos tipos de curvas para los lodos estudiados:

- ✱ Curvas de distribución granulométrica acumulativa (Figura 4.6). La información de las curvas de distribución granulométrica se refiere al porcentaje de partícula inferior a cada uno de los tamaños.
- ✱ Curvas de densidad de distribución (Figura 4.7). Las curvas de densidad de distribución suministran información sobre la densidad de distribución de los tamaños de partícula.

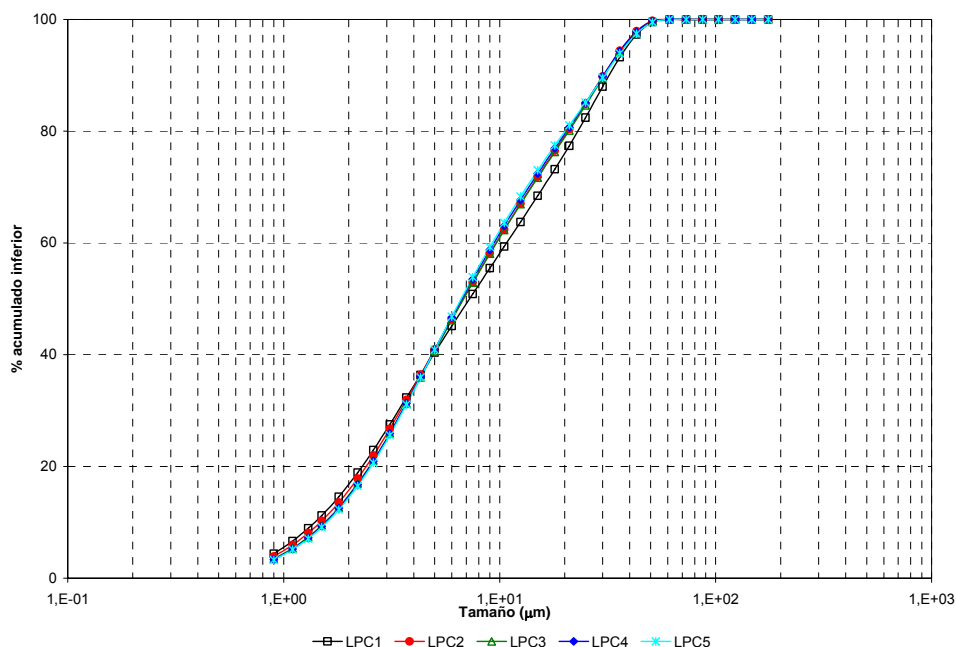


Figura 4.6. Curva de distribución granulométrica de los lodos calcinados.

Todos los lodos muestran una curva de distribución granulométrica muy similar, con mínimas variaciones en el lodo LPC1, cuya curva se desplaza hacia tamaños de partícula ligeramente superiores, en el intervalo de 6 a 36  $\mu\text{m}$ . En el resto de los lodos calcinados, los valores se superponen, lo que indica que la distribución granulométrica es idéntica. Este resultado era el esperado, ya que las muestras de lodo calcinado se sometieron a un tratamiento previo de tamizado a través de malla de 45  $\mu\text{m}$ . La tabla 4.6 recoge los tamaños de partícula por los que pasan el 10%, 50% y 90% del total de las muestras. Este hecho confirma la semejanza de todos los lodos calcinados en la curva granulométrica acumulada, a excepción del lodo LPC1, en el que se detecta alguna diferencia en los tamaños de partícula, sobre todo al 90%.

En cuanto a los resultados obtenidos para la curva de densidad de distribución de tamaño de partícula (Figura 4.7), se observan dos máximos granulométricos, aproximadamente a 5 y 30  $\mu\text{m}$ . En el lodo LPC1, el máximo de 30  $\mu\text{m}$  es el que presenta mayor población. Al aumentar tanto la temperatura de calcinación como el tiempo de permanencia en el horno, se observa una mínima diferencia en la evolución de los máximos. El punto

crítico situado a 30  $\mu\text{m}$  disminuye, para aumentar el máximo correspondiente a un tamaño de partícula de 5  $\mu\text{m}$ .

Tamaño partícula ( $\mu\text{m}$ )	10%	50%	90%
LPC1	<1,39	<7,27	<32,30
LPC2	<1,47	<6,83	<30,29
LPC3	<1,55	<6,85	<30,63
LPC4	<1,57	<6,74	<30,27
LPC5	<1,58	<6,68	<30,56

Tabla 4.6. Límites de tamaño de partícula para distintos porcentajes de población en los lodos calcinados.

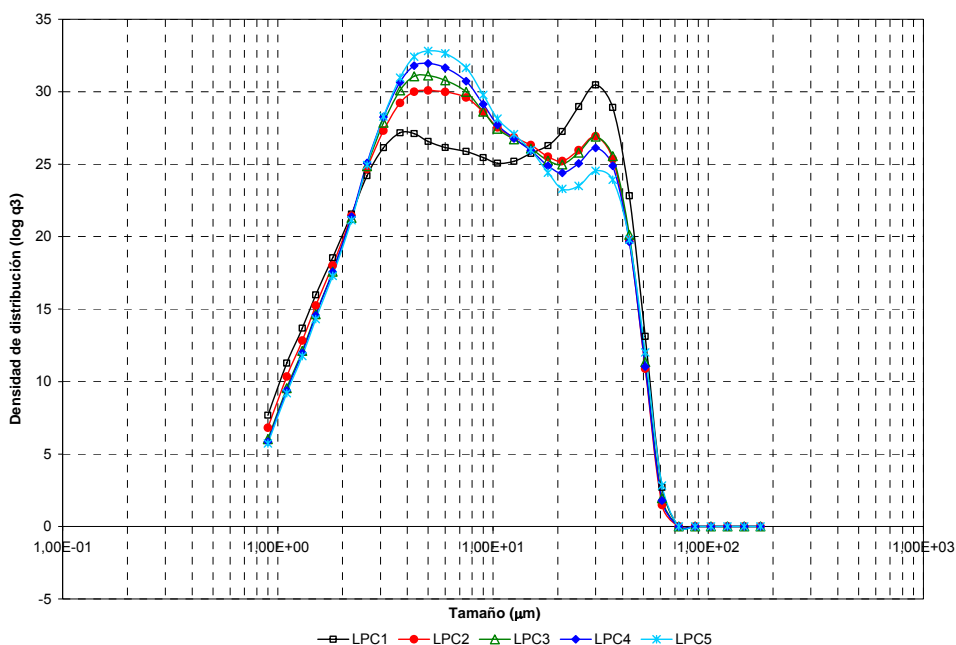


Figura 4.7. Curva de densidad de distribución de tamaño de partículas en los lodos calcinados.



## 4.2.2.2.3 COORDENADAS COLORIMÉTRICAS

Debido a la importancia de los posibles cambios de color en los cementos mezclados con productos calcinados, se llevó a cabo la determinación de las variables colorimétricas, de acuerdo con las especificaciones recogidas en la norma UNE 80117:2001: "Métodos de ensayos de cementos. Ensayos Físicos. Determinación del color en los cementos blancos".

En las figuras 4.8 y 4.9 se representan los valores experimentales obtenidos de las coordenadas colorimétricas, recogiendo en la Figura 4.8 los valores de la coordenada  $L^*$  (luminosidad de la muestra) y en la Figura 4.9 las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  que miden el color de las muestras.

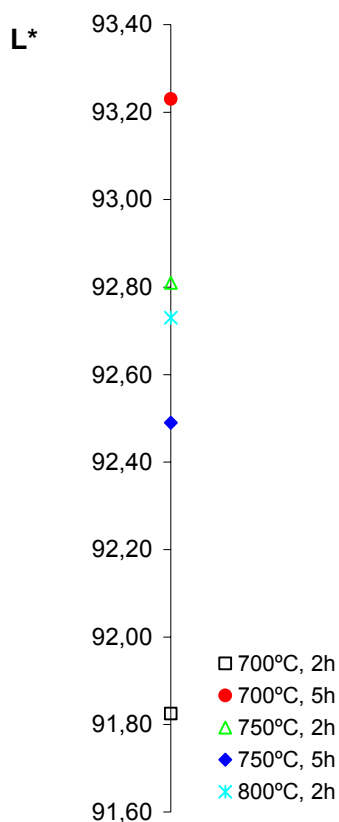


Figura 4.8. Luminosidad de los lodos calcinados

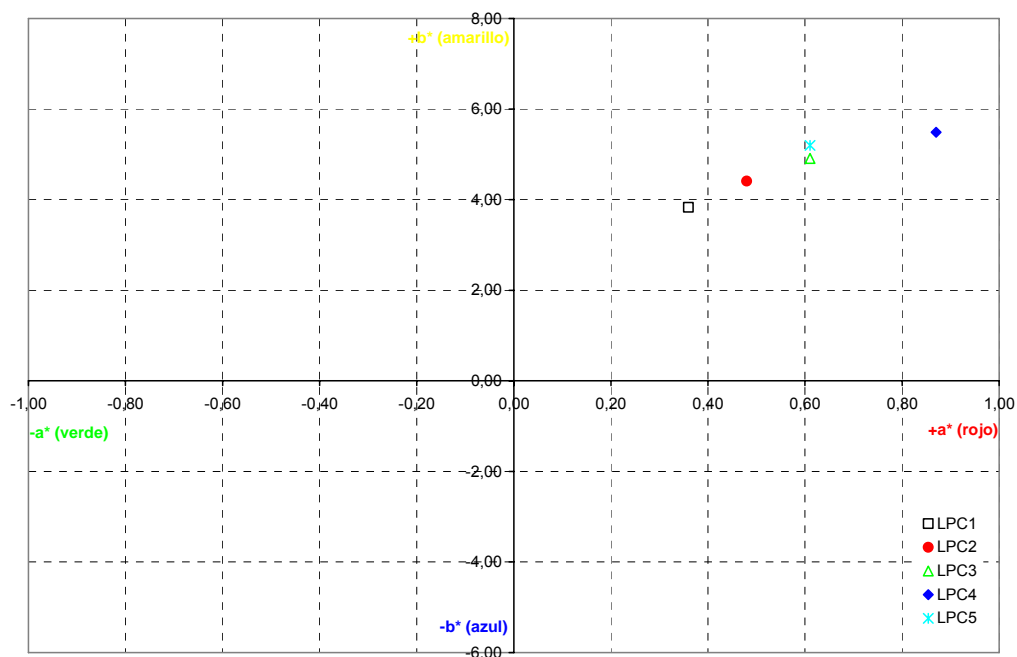


Figura 4.9. Coordenadas cromáticas de los lodos calcinados.

La luminosidad ( $L^*$ ) es un parámetro de gran importancia a la hora de un posible uso de estos residuos, una vez calcinados, como adiciones al cemento blanco. Según la norma UNE 80305:2001 un cemento blanco debe cumplir que su luminosidad sea mayor o igual a 85%. Cuando se utilizan adiciones a estos tipos de cemento con características especiales, la mezcla de la adición con el cemento blanco debe cumplir también esta especificación; por lo que se requieren adiciones de una gran luminosidad. En este caso, todos los lodos superan la exigencia de la norma, con valores entre 93,23% para el lodo que presenta mayor luminosidad (LPC2) y 91,82% el de menor valor de luminosidad (LPC1).

En cuanto a los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  que indican, de manera cuantitativa, el color de las muestras (Figura 4.9) se observa que al aumentar la temperatura de calcinación, el color se desplaza hacia tonos más rojos y amarillos, a excepción del lodo LPC5 (calcinado a 800°C durante 2 horas) que no sigue la misma evolución que el resto.

#### 4.2.2.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y MORFOLÓGICA

En este apartado se presentan los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido en los lodos calcinados objeto del estudio.

##### 4.2.2.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El estudio mediante esta técnica proporciona información acerca de los compuestos cristalinos existentes en los lodos calcinados. Los difractogramas aparecen en la Figura 4.10.

En el tratamiento del lodo inicial a 700°C durante 2 horas (LPC1) han desaparecido los picos de reflexión de la caolinita (12,19°; 24,85° y 32,15°). Se aprecia también la formación de portlandita (18,01° y 34,10°) como consecuencia de la exposición del lodo a la humedad ambiental (este punto se explicará más adelante en la identificación con análisis térmico diferencial) y la presencia de los siguientes compuestos cristalinos:

- Clorita (6,22°)
- Talco (9,45°; 28,59°)
- Calcita (29,40°; 35,97°; 39,40°; 43,15°; 47,50°; 48,51°)

El tratamiento a 700°C durante 5 horas (LPC2) continúa favoreciendo la descarbonatación de la calcita, y permanecen los mismos compuestos cristalinos. El proceso sigue con el aumento de la temperatura y el tiempo de permanencia en el horno. Al llegar al tratamiento de 800°C durante 2 horas (LPC5) la calcita ha desaparecido totalmente ya que no se identifica la reflexión a 29,40°, y se empiezan a formar silicatos bicálcicos  $\alpha$  y  $\alpha'$  (32,52°; 33,02°; 33,40° y 34,19°); la única fase cristalina que se reconoce a esta temperatura, además de los silicatos bicálcicos, es el talco.

De forma semicuantitativa, utilizando los poderes reflectantes de los minerales presentes, se determinó la composición cristalina de los lodos calcinados. Los resultados se muestran en la tabla 4.7.

Mineral (%)	LPC1	LPC2	LPC3	LPC4	LPC5
Calcita $\text{CaCO}_3$	76	55	48	22	-
Talco $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	19	37	46	66	60
Clorita $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6$	5	8	6	12	-
Bredigita $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	-	-	-	-	40

Tabla 4.7. Composición mineralógica semicuantitativa de los lodos calcinados.

La calcita se descompone a medida que aumentan las condiciones de calcinación. Sin embargo, el talco y la clorita aumentan en porcentaje cuando estas condiciones crecen. Para el lodo LPC5, condiciones más extremas, se observa que mineralógicamente está formado por un 60% de talco y un 40% de silicato bicálcico. Además de esta tendencia se detecta el inicio de descomposición del talco y la descomposición total de la calcita y clorita.

Esto indica que al modificar las condiciones de calcinación se generan procesos de transformación de los minerales, como la descomposición de la calcita y la formación de nuevos minerales como los silicatos cálcicos.

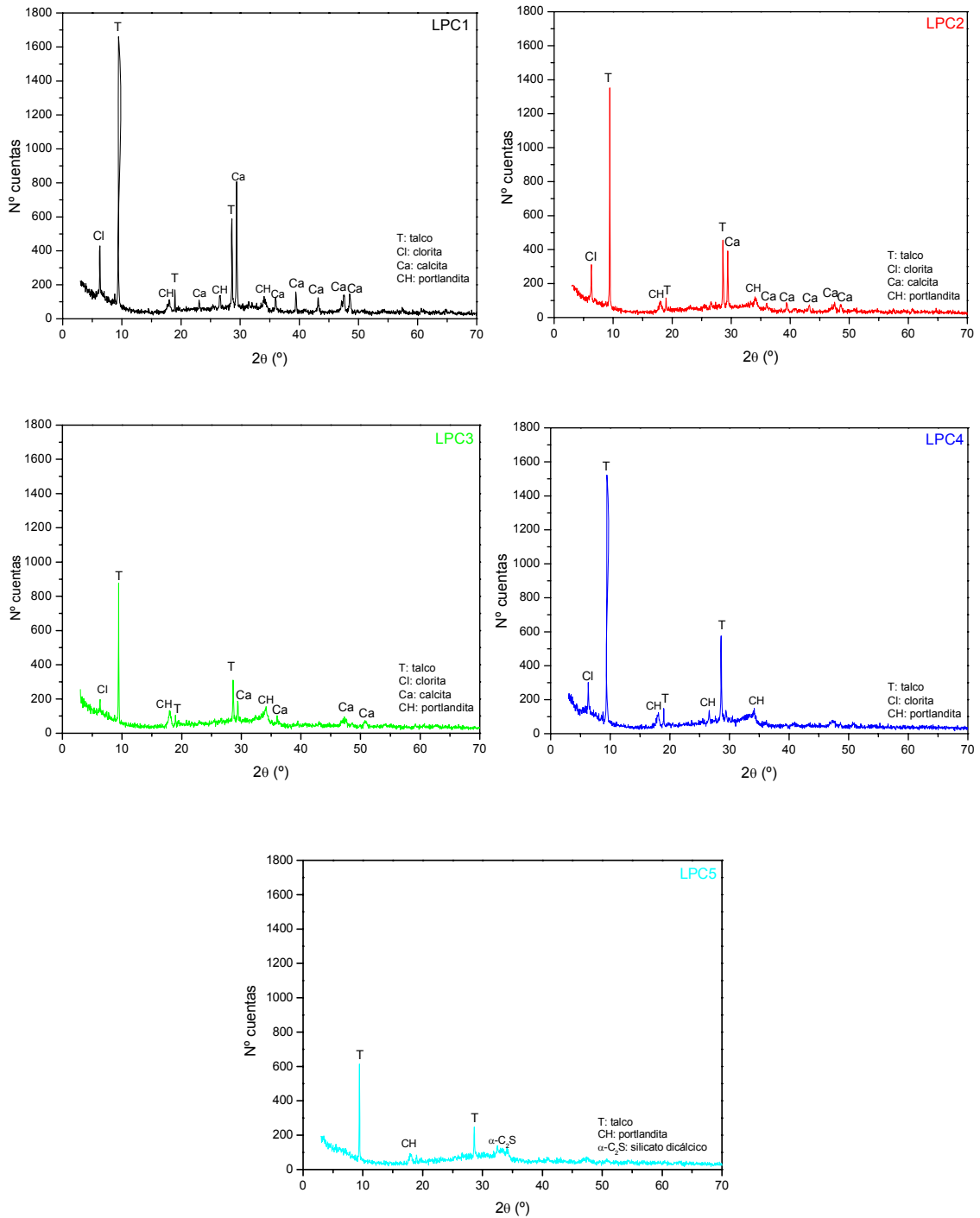


Figura 4.10. Difractogramas de los lodos después del tratamiento térmico.

#### 4.2.2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS POR ENERGÍAS DISPERSIVAS (SEM/EDX)

Con esta técnica, como se ha descrito anteriormente, se puede obtener información acerca de la morfología y textura de las distintas fases minerales presentes en los lodos calcinados. Los anexos I.2 y II.2 recopilan tanto las micrografías, como los análisis por energías dispersivas de rayos X obtenidos para el estudio de los lodos calcinados.

La tónica general, en cuanto a morfología y composición, es bastante uniforme, sólo en las temperaturas más elevadas se desvía esa tendencia generalizada en los cinco lodos estudiados, pasando de ser materiales uniformes a otros heterogéneos donde la alteración es evidente y dando lugar a estructuras porosas y por tanto, de gran superficie, debido a la gran cantidad de oquedades que muestran. Esta tendencia se quiebra a la temperatura mas elevada como se verá a continuación.

En la Figura 4.11a se muestra el aspecto general del lodo calcinado a 700°C durante 2 horas (LPC1). Se trata de estructuras de aspecto cristalino con tamaño variable, filiformes, agrupadas en torno a determinadas posiciones que coexisten con grandes formas hexagonales de apariencia cristalina.

Se confirma la presencia de metacaolinita (Figura 4.11b), que dado su carácter no cristalino no era detectable mediante DRX; es mediante la presente técnica que se identifica la morfología hexagonal cuyo microanálisis no corresponde con la composición ideal de dicho material (45,9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 54,1%  $\text{SiO}_2$ ), sino que el porcentaje de alúmina se ve disminuido ante la gran cantidad de óxido de calcio existente en toda la muestra. La elevada concentración de cal en toda la preparación es un hecho que se repite en todos los casos, lo mismo que sucedía en el lodo inicial y que ya fue reseñado en su momento. Se debe mencionar, además, en la composición química (Ver Tabla II.2.1), la aparición de pequeñas proporciones de potasio y de hierro, que no superan en ningún caso en sus óxidos el 1%.

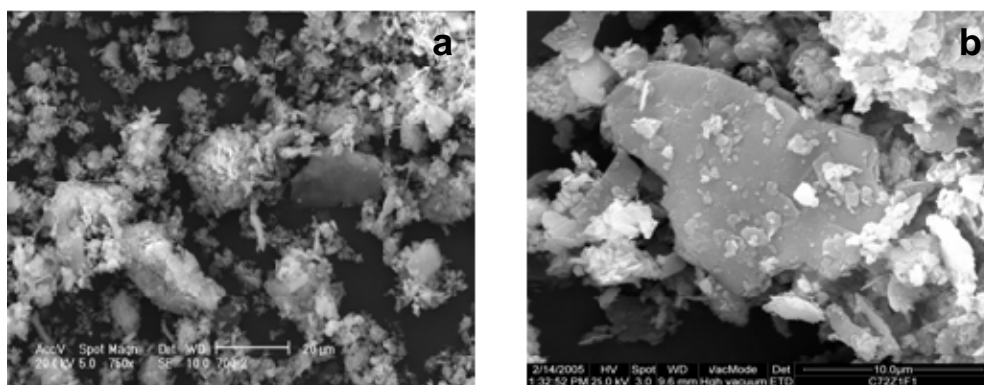


Figura 4.11.a) Aspecto general de la morfología de LPC1. b) Cristal de metacaolinita.

Junto a la metacaolinita se detectan, también, cristales de talco laminares y superpuestos a otros de semejante naturaleza apilados según sus caras planas (Figura 4.12a) y calcita, con sus típicas formas romboédricas pero de superficies ligeramente corroídas (Figura 4.12b).

De la misma manera que se ha indicado anteriormente, el talco contiene en su análisis una elevada cantidad de óxido de calcio, lo que, otra vez, desvirtúa la composición de este filosilicato, no coincidiendo con la relativa a su estequiometría ideal (31,88% MgO, 63,37% SiO<sub>2</sub>, 4,75% H<sub>2</sub>O). Los análisis logrados por EDX para este cristal de talco llegan hasta un 18%, circunstancia impensable en una composición frecuente. La riqueza de cal puede localizarse en las manchas blanquecinas que se sitúan en las superficies libres del mineral (Ver Figura 4.12a).

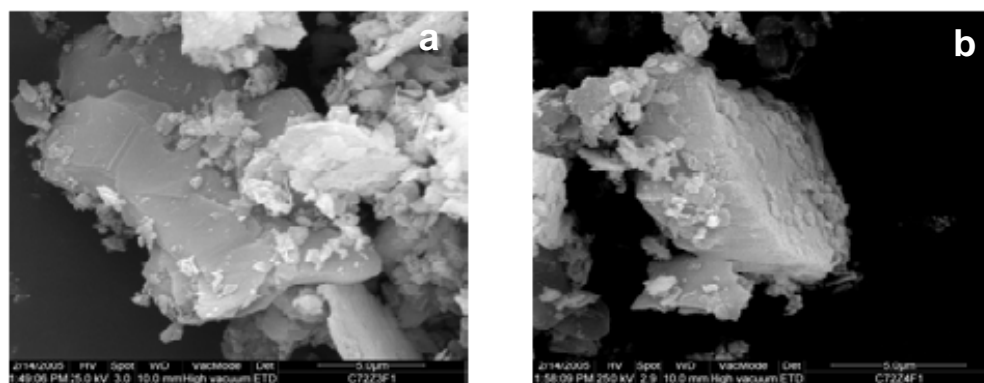


Figura 4.12.a) Gran cristal de talco. b) Cristal de calcita.

El incremento del tiempo de permanencia en el horno desde dos a cinco horas hace que cambie el material, pasando a la descripción del denominado LCP2, calcinado a 700°C durante cinco horas de estancia en el horno.

La semejanza con el material descrito anteriormente es grande, aunque en este caso los agregados son de tamaño superior y las superficies pierden homogeneidad, pasando a ser porosas y deformadas, sobre todo en la metacaolinita, se detectan los procesos superficiales corrosivos descritos en el supuesto anterior para la calcita. Los materiales identificados sufren descamaciones lo que les confiere un aspecto hojoso e irregular.

El proceso se repite para el lodo calcinado a 750°C durante 2 horas (LPC3) aunque agudizándose la degradación superficial que se comunica en profundidad a la preparación. La rugosidad y porosidad crecen respecto a las condiciones anteriores, permaneciendo los mismos componentes, pero con ligeras variaciones composicionales como la ausencia de hierro en la metacaolinita (Ver tabla II.2.3).

Según la tendencia en el comportamiento de los lodos al aumentar la temperatura y el tiempo de permanencia en el horno, el aspecto del correspondiente a 750°C y cinco horas en el horno (LPC4) (Figura 4.13a) exhibe agregados de mayor tamaño pero menos cristalinos y con estructuras más hojosas y retorcidas, constituidas por pequeños fragmentos que se cohesionan en torno a núcleos de distribución. El ejemplo más claro de estos volúmenes se refleja en la morfología de la metacaolinita (Figura 4.13b) con formas cuasiesféricas muy ligeras y huecas con superficies porosas.

Las composiciones químicas reproducen situaciones anteriores donde aparece calcio en cantidades anómalas, además de hierro y magnesio, en concentraciones superiores al 1% en óxidos y desde luego contando con la presencia de silicio y aluminio (Ver tabla II.2.4).



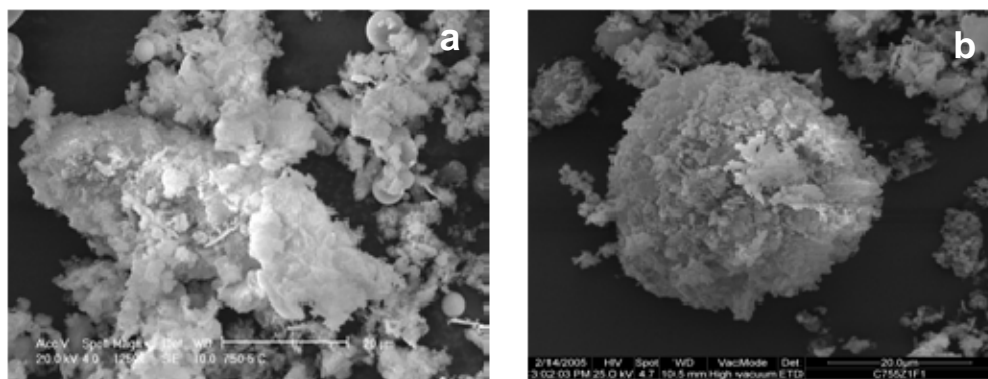


Figura 4.13.a) Aspecto general de LPC4. b) Metacaolinita en agregado.

Las condiciones más drásticas en cuanto a temperatura y tiempo corresponden al lodo denominado LPC5, 800°C y dos horas de permanencia en el horno, arrojan una ruptura con el comportamiento seguido en los lodos anteriores. Desaparecen las acumulaciones globulares para dar paso a morfologías más fibrosas; la metacaolinita se dibuja como pequeñas láminas apiladas. Se detecta una nueva fase cristalina de composición intermedia entre silicato mono y dicálcico cuya composición indica magnesio, junto a silicio, aluminio y por supuesto, calcio (Figura 4.14. Tabla II.2.5), cuya morfología es laminar y de gran limpieza superficial, que actúa como soporte cristalino del resto de materiales.

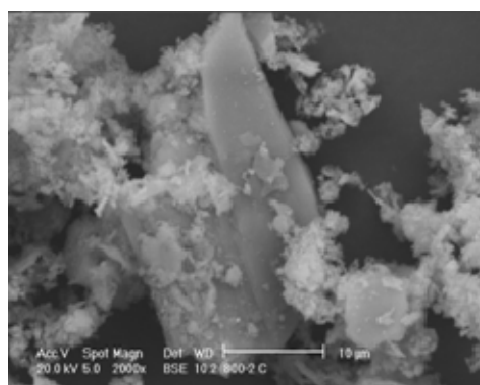


Figura 4.14. Cristal de silicato dicálcico.

#### 4.2.2.3.3 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO (ATD/TG)

Los resultados obtenidos mediante estas técnicas se muestran en las Figuras 4.15 (ATD) y 4.16 (TG).

En los termogramas de todos los lodos calcinados (Figura 4.15) se observan dos picos endotérmicos y uno exotérmico.

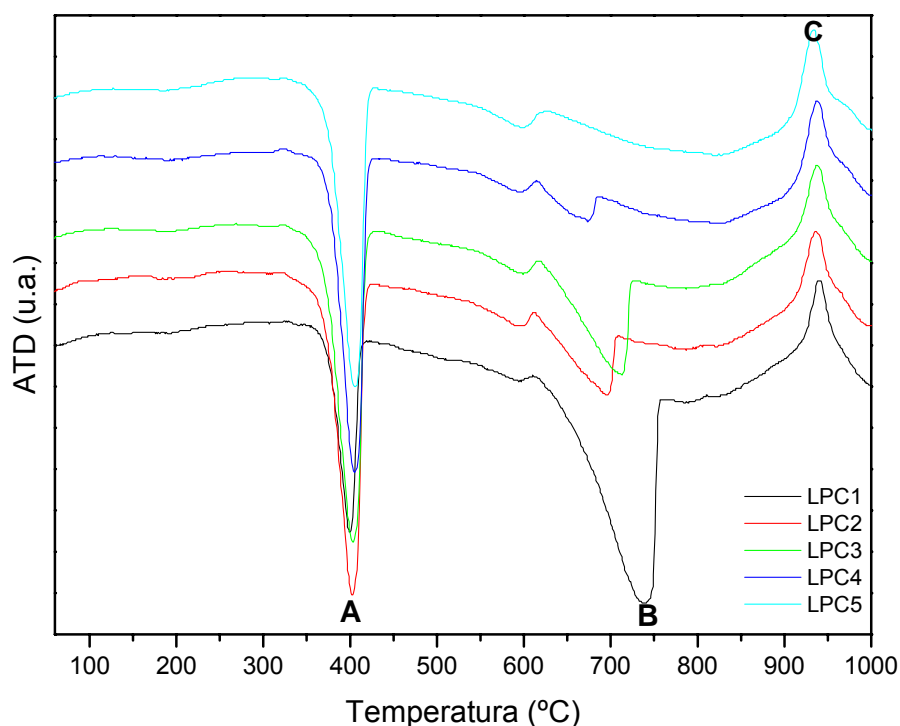
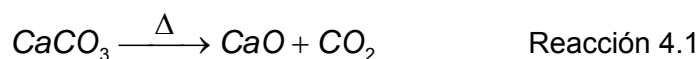


Figura 4.15. Termogramas de los lodos calcinados

El primer pico endotérmico (A) aparece en el rango de temperatura de 399° a 407°C y corresponde a la deshidroxilación del hidróxido cálcico o portlandita. Este compuesto no es un producto de partida sino que se forma al manipular los lodos para su tamizado y almacenamiento. Al calcar los lodos se produce la reacción de descarbonatación (Reacción 4.1) que da lugar a óxido de calcio.



Una vez que el óxido de calcio se encuentra presente en los lodos calcinados se hidrata con la humedad ambiental para formar portlandita según la reacción 4.2, compuesto cuyo pico de deshidroxilación aparece en torno a 400°C.



Según se endurecen las condiciones de calcinación este pico aparece a temperaturas ligeramente mayores, esto puede deberse a la mejor cristalización de la portlandita, ya que se dispone de más cantidad de CaO en el medio.

El segundo pico endotérmico (B) corresponde a la descarbonatación de la calcita (reacción 4.1), este pico disminuye al ir aumentando tanto la temperatura como el tiempo de permanencia en el horno, debido a que los lodos calcinados a mayores temperaturas se han descarbonatado más durante la calcinación, lo que provoca que haya menos calcita disponible en los mismos. La temperatura de aparición del pico al incrementarse las condiciones de calcinación, disminuye al contrario de lo que ocurría para el pico de deshidroxilación de la portlandita. El  $\text{CaCO}_3$  se encuentra parcialmente alterado debido a las condiciones de temperatura y tiempo de permanencia en el horno, lo que conlleva una menor cristalinidad, y por tanto, el pico aparece a temperaturas menores.

En cuanto al tercer pico (C), el único exotérmico que se reconoce en todos los casos, se trata de la recristalización de la metacaolinita. En la bibliografía existe una gran controversia acerca de cual es el compuesto resultante de esa recristalización. Este tema se ha venido discutiendo en los últimos 50 años, y los autores parecen no ponerse de acuerdo en si se forma únicamente una espinela mixta de Al y Si, una espinela de estructura  $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ , o bien, mullita, e incluso una mezcla de mullita y espinela.

La disyuntiva se plasma en los estudios bibliográficos, así Roy y colaboradores (Roy et al., 1955), concluyeron que el pico exotérmico está causado por la formación de mullita y no de  $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$  ya que dicho compuesto puede ser detectado varios grados centígrados por debajo de la temperatura a la que se produce el pico exotérmico.

Brindley y Nakahira (Brindley y Nakahira, 1959) afirmaron que la evolución es hacia una espinela mixta de Al y Si, de fórmula  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ , aunque apuntaron la posibilidad de encontrar pequeñas concentraciones de mullita.

Años mas tarde, Leonard (Leonard, 1977) coincide en la formación de una espinela mixta de Al y Si, pero además indica que al menos  $\frac{3}{4}$  partes de la estructura corresponden con  $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Chakraborty y Ghosh (Chakraborty y Ghosh, 1978) apuntaron la génesis de una fase cúbica que contenía sílice y alúmina con la misma composición que la 3:2 mullita, con liberación de un 35-38% de sílice amorfa.

Okada y colaboradores (Okada et al., 1986) afirman que se genera una espinela de estructura cercana a la  $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$  con liberación de  $\text{SiO}_2$ , sin embargo suponen una cantidad mucho menor, aproximadamente 8%, que la que concluyen otros autores.

Artículos más recientes (Chakraborty, 2003; Traeré et al., 2006) postulan que se produce simultáneamente espinela y mullita.

Por tanto, se puede concluir que el pico exotérmico coincide con una transformación conjunta de la metacaolinita en mullita y una espinela de Al y Si.

Los resultados del análisis termogravimétrico se reflejan en la Tabla 4.8, donde se recogen las temperaturas a las que aparecen los picos endotérmicos en cada lodo y el % de pérdida que se da en cada caso. La representación gráfica de estos resultados se aprecia en la Figura 4.16.

	LPC1	LPC2	LPC3	LPC4	LPC5
Pico A (°C)	399	402	405	405	407
Pérdida H <sub>2</sub> O (%)	1,29	2,67	2,68	2,49	2,59
Pico B (°C)	743	713	701	676	599
Pérdida CO <sub>2</sub> (%)	10,49	4,12	2,61	1,05	0,84

Tabla 4.8. Resultados del análisis termogravimétrico realizado para los lodos calcinados.

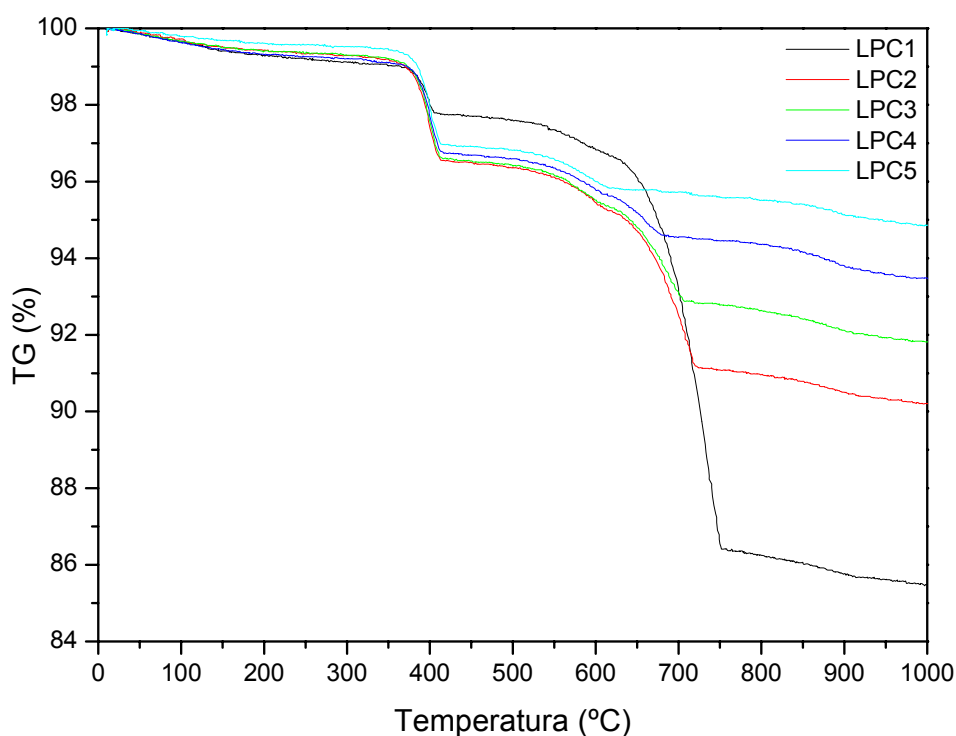


Figura 4.16. Curvas termogravimétricas de los lodos calcinados

Con los datos relativos a la pérdida de CO<sub>2</sub> se puede calcular el % de carbonato cálcico presente en cada lodo después de su calcinación. Para realizar este cálculo se debe tener en cuenta que cada mol de CO<sub>2</sub> generado corresponde a la descomposición de un mol de CaCO<sub>3</sub> (Ecuación 4.1), por lo tanto la ecuación corresponde a:

$$\%CaCO_3 = \%CO_2 \times \frac{100}{44} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Los resultados aparecen en la tabla 4.9 y en ella se aprecia la disminución del porcentaje de carbonato cálcico al aumentar las condiciones de calcinación.

% CaCO <sub>3</sub> presente en la muestra	Lodo inicial (apartado 4.1)	LPC1	LPC2	LPC3	LPC4	LPC5
	35,30	23,84	9,36	5,93	2,39	1,91

Tabla 4.9. Porcentaje de carbonato cálcico presente en los lodos calcinados

La disminución en la cantidad de carbonato cálcico presente en los lodos aumenta tanto con la temperatura como con el tiempo de permanencia en el horno, y por lo tanto, se detectará mayor cantidad de óxido de calcio en los lodos calcinados al ser más drásticas las condiciones de calcinación. Este hecho se corrobora en los estudios de SEM, donde se reconocen depósitos ricos en calcio en la superficie de los componentes mineralógicos.

#### 4.2.2.3.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Los lodos calcinados se sometieron a un análisis por FTIR a temperatura ambiente, cuyos resultados se muestran en la Figura 4.17. Con este tipo de análisis se puede identificar, de forma cualitativa, los compuestos o grupos funcionales existentes en las muestras.

El espectro obtenido para el lodo calcinado LPC1 confirma la presencia de talco (T), con bandas a 3673, 1018 y 669  $\text{cm}^{-1}$ ; agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), probablemente debida a la manipulación de los lodos al aire (3433  $\text{cm}^{-1}$ ); calcita (C) con las bandas características a 1795, 1429, 875 y 712  $\text{cm}^{-1}$  y metacaolinita (MK) cuya aparición se confirma por la banda a 461  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de tensión del enlace Si-O en tetraedros  $\text{SiO}_4$ .

Para el LPC2 se encuentran las mismas bandas que en el caso anterior: talco, agua (aparece en este caso también la vibración de deformación del enlace H-O-H a 1626  $\text{cm}^{-1}$ ) y calcita. Sin embargo, hay una nueva banda relativa a la vibración de tensión del enlace O-H en la portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) a 3641  $\text{cm}^{-1}$ , producto que se forma durante la manipulación. Ha desaparecido una de las bandas correspondientes a la calcita (1795  $\text{cm}^{-1}$ ), debido al comienzo del proceso de descarbonatación.

Respecto al lodo LPC3, se reconoce un espectro similar al anterior, a excepción de la eliminación de otras dos bandas de la calcita, a 875 y 712  $\text{cm}^{-1}$ , debido a la mayor descarbonatación. Estos datos coinciden con los obtenidos mediante los valores de pérdida de  $\text{CO}_2$  en el análisis termogravimétrico para la calcita.

LPC4 exhibe el mismo espectro que LPC3, pero con una nueva vibración a 930  $\text{cm}^{-1}$ , que puede corresponder a silicatos  $\alpha$  y  $\alpha'$   $\text{C}_2\text{S}$  (S) (Gosh y Handoo, 1980), no identificada por DRX. La mencionada banda también se reconoce en el lodo LPC5, como se corroboraba con DRX (4.2.2.3.1) y SEM (4.2.2.3.2) donde se aprecia, además, un doblete en la banda que antes se ha atribuido a la calcita, aproximadamente a 1427  $\text{cm}^{-1}$ . Este doblete se encuentra a 1419-1475  $\text{cm}^{-1}$ . El pico a 1419  $\text{cm}^{-1}$  coincide con calcita, y la vibración a número de onda más alto (1475  $\text{cm}^{-1}$ ) se debe a aragonito y vaterita, o bien a

calcita de red cristalina con defectos, lo que hace que sus vibraciones aparezcan a menor energía (mayor número de onda) (Stepkowska, 2005)

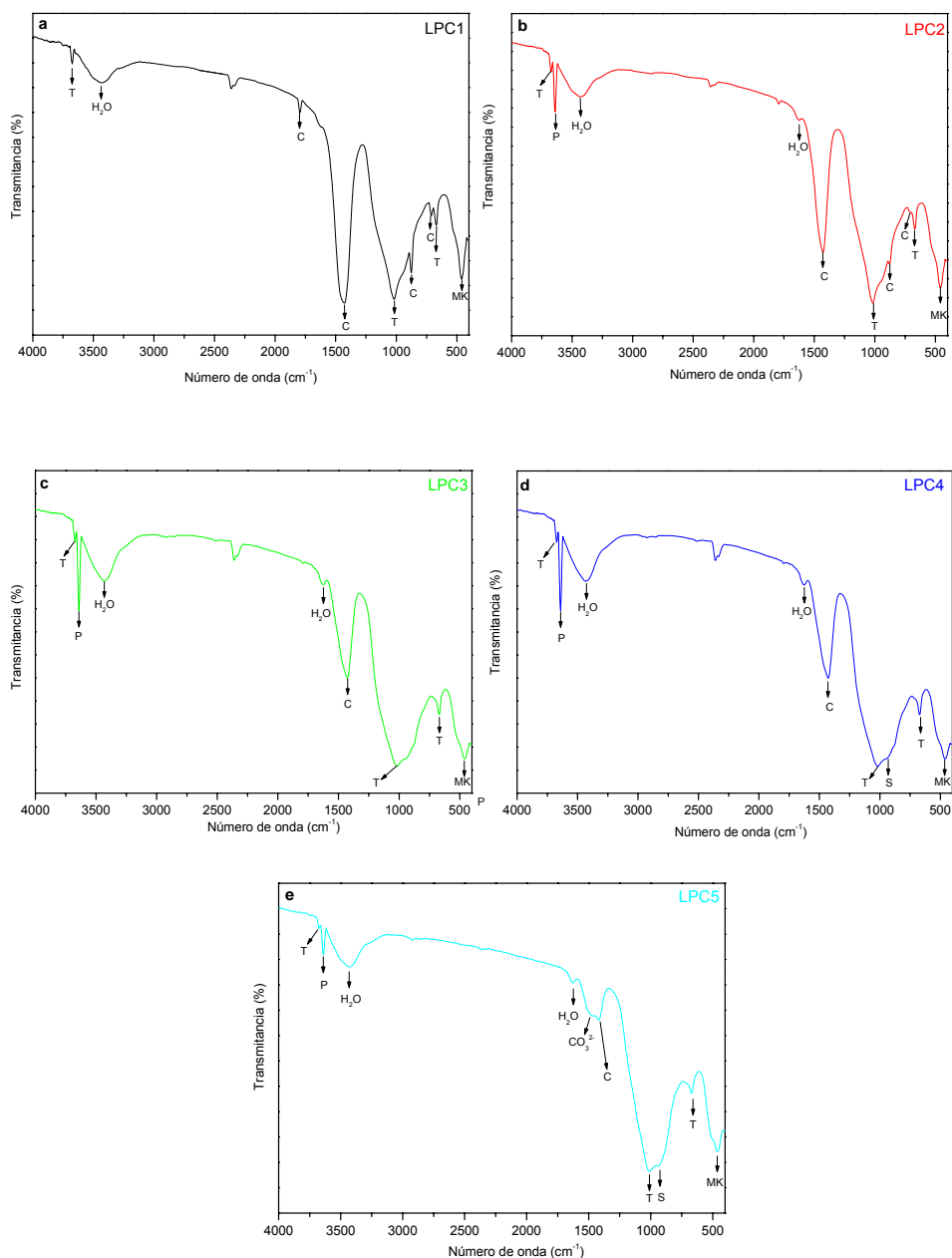


Figura 4.17. Espectros de FTIR de los distintos lodos calcinados.



### **4.3. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD PUZOLÁNICA EN EL SISTEMA LODOS CALCINADO/CAL**

Desde el punto de vista científico uno de los aspectos más importantes a la hora de incorporar un material como adición activa al cemento, es estudiar la cinética de la reacción puzolánica en un sistema de cal, es decir, un sistema puro en el que no será necesario considerar la influencia de otros iones y compuestos presentes en sistemas de cemento Pórtland. Además la reacción tendrá lugar más rápidamente ya que no estará condicionada por la disponibilidad de hidróxido cálcico o portlandita (CH) en el medio, parámetro que varía en función del grado de hidratación del cemento, así, a medida que aumente el tiempo de hidratación se irá formando más CH que pasará a estar disponible en el medio para reaccionar con la puzolana.

El sistema cal-puzolana-agua es más simple que el sistema clinker-puzolana-agua, por lo que puede ayudar a interpretar correctamente durante la investigación tanto el comportamiento como las propiedades de los cementos que contienen puzolanas (Hewlett, 2001).

El conocimiento de los productos de hidratación que se generan durante la reacción puzolánica, tanto de sus características morfológicas, como la composición química y de la estructura de sus fases, será determinante para el uso posterior que tendrá la puzolana.

De esta manera, estudiando el sistema puzolana/cal, se pueden analizar los compuestos hidratados generados durante la reacción puzolánica, diferenciándolos de las fases hidratadas formadas por la propia hidratación del cemento.

Para valorar las propiedades puzolánicas de los lodos objeto del estudio de esta Tesis, se utilizó el método denominado disolución saturada de cal, método que se ha descrito en el capítulo de técnicas y métodos instrumentales.

La cantidad de cal que combina o fija cada puzolana depende de varios factores:

- ✓ la naturaleza de las fases activas
- ✓ las proporciones en la puzolana
- ✓ el contenido de  $\text{SiO}_2$  reactiva
- ✓ la proporción cal/puzolana de la mezcla
- ✓ el tiempo de curado
- ✓ la temperatura, etc.

En este ensayo tanto la temperatura como la proporción puzolana/cal empleada es constante, al igual que se utilizan los mismos tiempos de curado para cada muestra, por lo que la cal fijada dependerá de la naturaleza y contenido de las fases activas y, sobre todo, del contenido de  $\text{SiO}_2$  reactiva.

Los residuos obtenidos del ensayo (3.1.10), una vez secos, se estudian mediante diversas técnicas instrumentales como la difracción de rayos X, el análisis térmico diferencial, la espectroscopia infrarroja y la microscopía electrónica de barrido (DRX, ATD/TG, FTIR, SEM/EDX) para la caracterización tanto mineralógica como morfológica de los compuestos hidratados formados.

### 4.3.1. ACTIVIDAD PUZOLÁNICA

Para llevar a cabo el seguimiento de la reacción puzolánica los tiempos considerados han sido 1, 7, 28, 90, 180 y 360 días, en los que se aplica el método descrito en apartado 3.1 (Técnicas y métodos instrumentales). Los resultados obtenidos para el ensayo de disolución saturada de cal aparecen en la Figura 4.18.

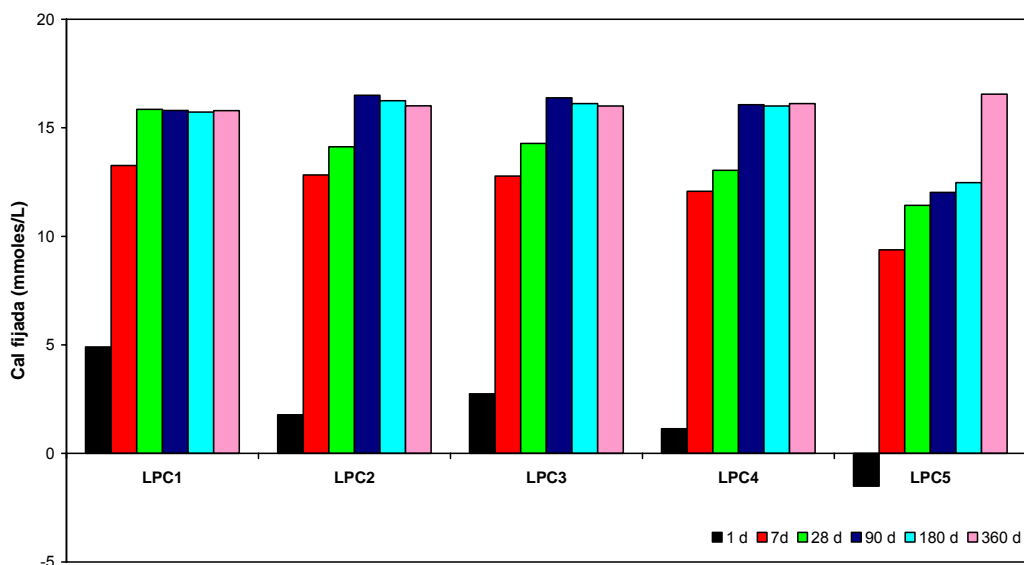


Figura 4.19. Resultados de actividad puzolánica

Los valores de cal fijada indican que todos los lodos calcinados, cualquiera que sean sus condiciones de calcinación, fijan cal de la disolución, es decir, presentan una acusada actividad puzolánica. En general, no parece existir una influencia directa entre las condiciones de activación o calcinación de los lodos y la actividad que manifiestan.

Sin embargo, un estudio más detallado de los resultados logrados mediante la actividad puzolánica de los lodos calcinados, evidencia como a primeras edades, hasta 28 días, el LPC1 es el lodo calcinado que mayor actividad exhibe. Estos resultados están en concordancia con los logrados en la evolución de la superficie específica BET, donde se observa que al aumentar

las condiciones de calcinación disminuye la superficie específica, lo que se reflejaría en una menor reactividad y por tanto, también menor actividad puzolánica, sobre todo en los primeros momentos de la reacción. Este efecto también concuerda por lo afirmado por Vigil y colaboradores (Vigil et al., 2006) que explican la pérdida de reactividad con la temperatura debido a tres factores: 1) el proceso de descarbonatación, 2) la producción de nuevas fases minerales y 3) la disminución de la superficie reactiva, como consecuencia de la generación de nuevas fases minerales y agregados de mayor tamaño.

A edades de reacción más largas, la cal fijada prácticamente se iguala, de manera que la actividad de todos los lodos se hace equiparable.

Se observa que para el lodo calcinado a mayor temperatura (LPC5) el resultado obtenido en las primeras edades de reacción, 1 día, es un valor negativo. Esto se debe probablemente a una limitación del método, en productos con altos contenidos en  $\text{CaO}$  ó  $\text{Ca(OH)}_2$ , sucede una sobresaturación de la disolución, lo que hace que si el producto no es altamente puzolánico y no reacciona con todo el exceso de portlandita generada, además de la que contiene la disolución, aparezca en los resultados como un valor negativo, es decir, existe más  $\text{Ca(OH)}_2$  que la concentración calculada para la disolución saturada.

Por otro lado, se efectuó una comparación de la actividad puzolánica de los lodos calcinados con tres adiciones puzolánicas, humo de sílice (HS), ceniza volante (CV) y metacaolín comercial (MK). Los dos primeros son subproductos industriales ampliamente utilizados como adiciones activas al cemento. Las tres adiciones se encuentran recogidas en la norma vigente (UNE-EN 197-1:2000/A1:2005) sobre adiciones activas al cemento, y se designan D, V y Q, respectivamente. El metacaolín comercial se utilizó por su similitud con los lodos calcinados.

La comparación se realizó a cortas y medias edades, pero para que resulte más claro la interpretación de los resultados sólo se representan aquí los datos obtenidos para 1, 7 y 28 días, siendo esta última una edad muy representativa en el desarrollo de la actividad puzolánica, que se toma de referencia en otros ensayos de caracterización y control de cementos, como

por ejemplo las resistencias normales a compresión (UNE-EN 197:1-2000/A1:2005).

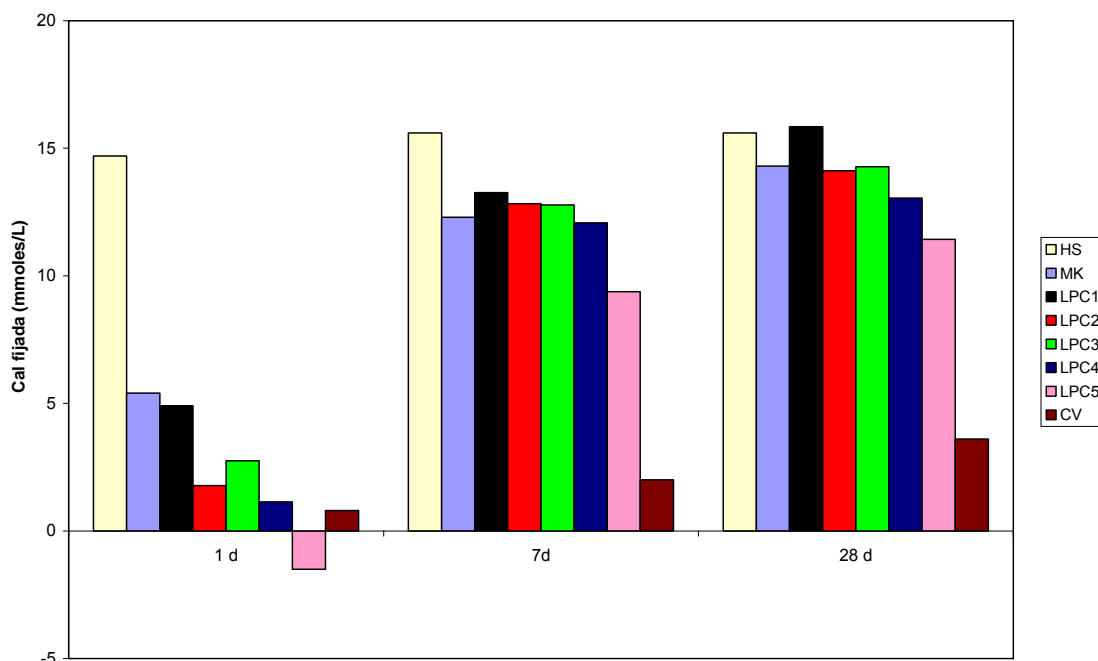


Figura 4.19. Comparación de distintos productos a 1, 7 y 28 días

En la Figura 4.19 se representa el valor de cal fijada de cada lodo calcinado además de las tres puzolanas mencionadas anteriormente.

A la edad de 1 día, el producto que presenta una mejor actividad puzolánica es el humo de sílice (HS), seguido por el metacaolín comercial (MK), aunque la reactividad de éste es aproximadamente 1/3 de la obtenida por el HS. De todos los lodos calcinados el que mayor actividad presenta es el LPC1. El resto no manifiesta una tendencia clara de reactividad en los primeros momentos de la reacción.

A 7 días de reacción, tanto el MK como los lodos de papel calcinados han aumentado de manera sustancial su actividad, pero el HS sigue siendo el producto más reactivo. Sin embargo, el LPC1 ha superado ya la actividad del MK comercial a esta edad.

Por último, a los 28 días de reacción, el LPC1 ha sobrepasado la reactividad de todos los productos evaluados, tanto los comerciales, como al resto de lodos calcinados, lo que indica que se le puede considerar como el producto más reactivo frente al hidróxido cálcico.

En todos los casos la ceniza volante es la de menor actividad con respecto al resto de los materiales sometidos a estudio, ya que el desarrollo de su actividad puzolánica predomina a partir de 28 días, la última edad considerada (Sánchez de Rojas et al., 1989; Feldman et al., 1990).

### 4.3.2. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN EN BASE DE CAL

El estudio de los productos de hidratación formados durante la reacción entre lodos calcinados e hidróxido cálcico es de gran importancia a la hora de determinar las propiedades futuras que tendrán las matrices cementantes elaboradas con estos lodos como adición activa. Las técnicas empleadas para dicho estudio son:

- Difracción de rayos X
- Microscopía electrónica de barrido y análisis por energías dispersivas
- Análisis térmico diferencial y termogravimetría
- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Los resultados obtenidos para todas estas técnicas se describen en los siguientes apartados.

#### 4.3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Mediante esta técnica se identifican los compuestos cristalinos formados durante la reacción puzolánica. El estudio de las fases generadas se llevó a cabo, para las diferentes edades de reacción, en los lodos calcinados. En cada difractograma se representa tanto el lodo calcinado inicial, como su evolución con el tiempo en la disolución saturada de cal. El estudio semicuantitativo de los minerales identificados se ha efectuado utilizando los poderes reflectantes, cuyos resultados se recogen en la tablas 4.10-4.14.

Los difractogramas tanto del lodo calcinado a 700°C durante 2 horas (LPC1), como de los residuos sólidos obtenidos después de la reacción puzolánica a las edades de 1, 7, 28, 90, 180 y 360 días, se representan en la Figura 4.20.

Para estas condiciones de calcinación (LPC1) se mantienen las reflexiones de talco y calcita, que provienen del lodo calcinado inicial, a lo largo de todas las edades de reacción. El talco permanece con su concentración prácticamente constante, como se refleja en la tabla 4.10, mientras que la calcita manifiesta una concentración decreciente desde el inicio hasta los 28

días de reacción; luego aumenta paulatinamente hasta la finalización del ensayo. Este hecho se relaciona con la incorporación del grupo carbonato a las fases tipo hidrotalcita, descritas más adelante, junto a un fenómeno de carbonatación de la portlandita por el  $\text{CO}_2$  atmosférico.

Como productos de hidratación se reconocen, en alguna de las edades estudiadas, las reflexiones a  $2\theta=29,06^\circ$ ,  $31,94^\circ$  y  $49,79^\circ$ , que pueden corresponder a los geles CSH tipo II, poco intensas debido a la escasa cristalinidad de dichos geles (Taylor, 1997). También, se detectan aluminatos cálcicos hidratados, cuyas reflexiones se disponen ligeramente desplazadas respecto a las del aluminato tetracálcico 13-hidrato ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ), debido que se trata de aluminatos cálcicos hidratados de composición no estequiométrica. Tanto los geles CSH como los aluminatos no pudieron cuantificarse, debido a la poca intensidad de estos picos, que llevaría a considerar las concentraciones dentro del error de la técnica.

A primeras edades (1 día), se han medido las reflexiones de las zeolitas tipo chabacita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\theta=9,50^\circ$ ;  $12,93^\circ$ ;  $30,59^\circ$ ). A partir de este tiempo se inicia la formación de silicoaluminatos de calcio, responsables de las reflexiones entre  $11,28^\circ$  y  $12,20^\circ$ , según el espacio temporal de la reacción. Esta variabilidad se debe a las modificaciones sufridas en la composición a consecuencia de una dinámica de intercambio en el espacio interlamilar de grupos  $\text{CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  por calcio y caolinita, dando lugar al tipo hidrotalcita/metacaolinita. Estos compuestos tan diferentes químicamente de las hidrotalcitas podrían considerarse como compuestos interestratificados de tipo RO similares a los de clorita/esmectita, con proporciones de clorita superiores al 50% ó interestratificados de tipo RO entre metacaolinita/esmectita, con la proporción de metacaolinita entre 10% y 50%. Los compuestos tipo hidrotalcita presentan su máxima concentración a los 28 días, disminuyendo a partir de esa edad.

El diagrama de difracción denota una incipiente cristalización de stratlingita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) ( $2\theta=7,01^\circ$ ;  $14,07^\circ$ ;  $20,16^\circ$ ;  $21,39^\circ$ ;  $31,14^\circ$ ;  $34,33^\circ$ ;  $35,89^\circ$ ;  $36,19^\circ$  y  $38,10^\circ$ ) cuando han transcurrido veintiocho días de reacción, mineral que se mantiene al aumentar dicho tiempo.



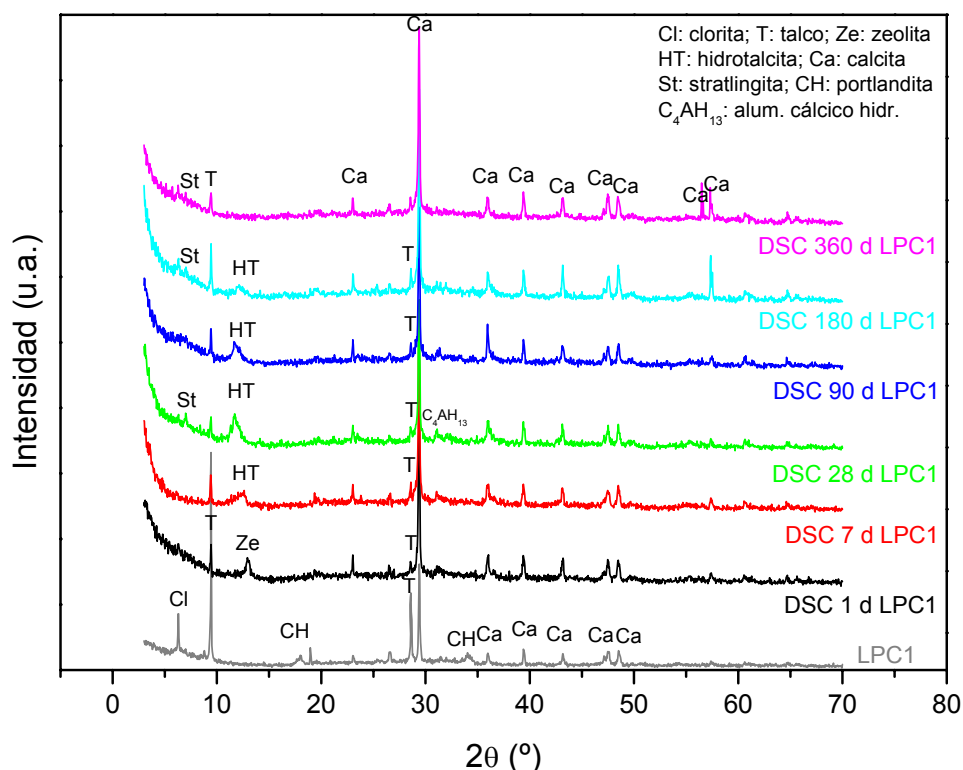


Figura 4.20. Difractogramas en polvo desorientado de LPC1 del residuo de DSC a lo largo del tiempo.

Mineral (%)	1 día	7 días	28 días	90 días	180 días	360 días
Talco	2	2	1	2	3	2
Zeolitas	13	-	-	-	-	-
Hidrotalcitas	-	24	39	24	9	trazas
Stratlingita	-	-	3	trazas	3	2
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas
Calcita	85	74	58	74	85	96

Tabla 4.10. Composición mineralógica semicuantitativa de los residuos de actividad puzolánica de LPC1.

Los resultados obtenidos para la difracción de rayos X del lodo LPC2 (700°C, 5 horas) y los residuos de la reacción puzolánica a todas las edades de reacción se recopilan en la Figura 4.21. De la misma forma que en las anteriores condiciones de calcinación, persisten las reflexiones de talco y calcita, aunque sobre esta última se insinúa una ligera descarbonatación. Sin embargo, debido al proceso de carbonatación atmosférica, su concentración

aumenta a largas edades. La formación de zeolitas se detecta únicamente a un día de reacción, mientras que la formación de compuestos tipo hidrotalcita se reconoce a todas las edades. Estas hidrotalcitas son las responsables de las reflexiones entre  $10,93^\circ$  y  $12,73^\circ$  y se desarrollan en una elevada concentración a lo largo de todas las edades de reacción (Tabla 4.11).

La stratlingita aparece, en este caso, a edades más tempranas, 7 días, y su cristalización es mejor ya que presenta sus picos más definidos. De la misma manera se puede decir que su porcentaje relativo es superior al del tratamiento anterior, con un menor tiempo de permanencia en el horno (2 horas).

A los 28 días, sobresale la mayor formación de aluminato de calcio hidratado, sobre todo con las reflexiones a  $8,41^\circ$ ;  $31,03^\circ$ ;  $32,17^\circ$ ;  $34,74^\circ$  y  $35,45^\circ$ ; correspondientes a los aluminatos tetra-cálcicos ( $C_4AH_{13}$ ), que puede detectarse claramente a partir de esta edad, aunque su concentración presenta el máximo a los 90 días.

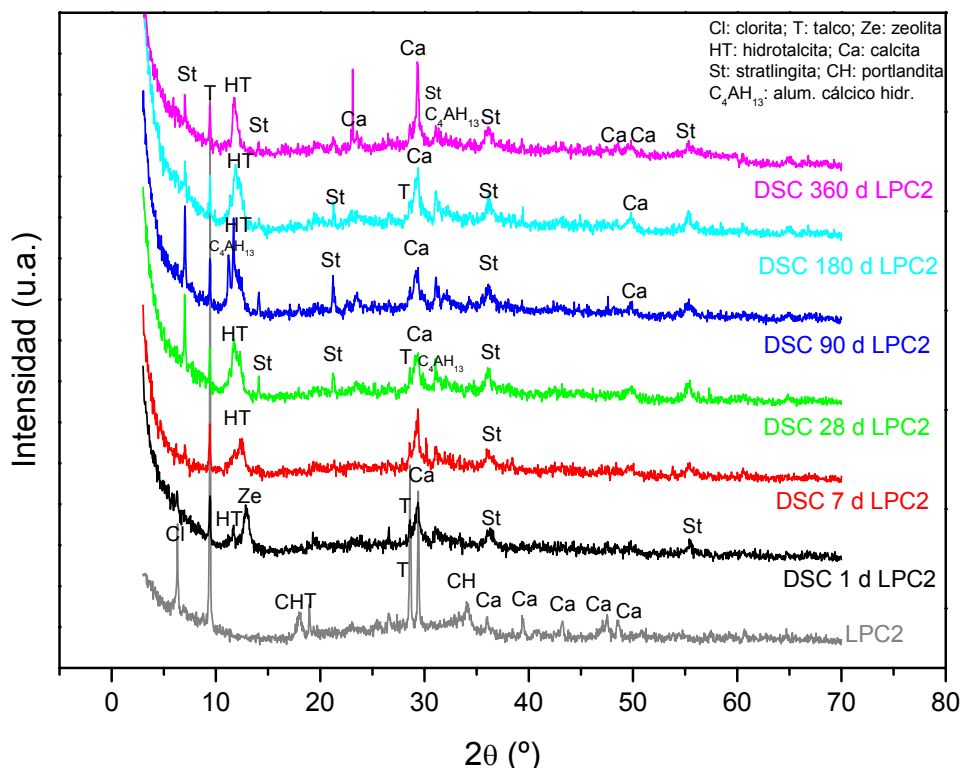


Figura 4.21. Difractogramas en polvo desorientado de LPC2 del residuo de DSC a lo largo del tiempo.

Mineral (%)	1 día	7 días	28 días	90 días	180 días	360 días
Talco	6	2	1	3	2	3
Zeolitas	57	-	-	-	-	-
Hidrotalcitas	19	68	65	28	41	46
Stratlingita	-	4	13	23	13	8
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	-	-	trazas	23	11	trazas
Calcita	18	25	21	23	33	43

Tabla 4.11. Composición mineralógica semicuantitativa de los residuos de actividad puzolánica de LPC2.

Cuando se analizan los residuos obtenidos durante la reacción puzolánica para el lodo calcinado a 750°C durante 2 horas (LPC3) (Figura 4.22), se constata que las zeolitas se estabilizan a edades más largas, hasta 7 días, y coexisten con los compuestos tipo hidrotalcita. En este caso también se detectan tanto el talco como la calcita, heredados del lodo calcinado, pero con intensidades menores, lo que indica una alteración gradual de estos minerales con el incremento de temperatura.

La stratlingita exhibe solamente sus reflexiones más características y con menor intensidad, cuando se compara con los resultados obtenidos a 700°C y 5 horas, además de menor concentración (Tabla 4.12). Los aluminatos cálcicos, al igual que la stratlingita, pierden cristalinidad con respecto al tratamiento anterior (700°C y 5 horas), observándose las reflexiones a 31,14°; 31,36° y 32,17°. Se pueden cuantificar claramente a la edad de noventa días, mientras que para el resto de edades analizadas, los picos dibujados no son lo suficientemente intensos como para permitir su evaluación sin cometer errores.

Mineral (%)	1 día	7 días	28 días	90 días	180 días	360 días
Talco	2	5	1	2	1	2
Zeolitas	51	trazas	-	-	-	-
Hidrotalcitas	trazas	7	61	24	52	23
Stratlingita	-	-	7	17	6	3
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	-	-	-	19	-	-
Calcita	47	88	31	39	41	72

Tabla 4.12. Composición mineralógica semicuantitativa de los residuos de actividad puzolánica de LPC3.

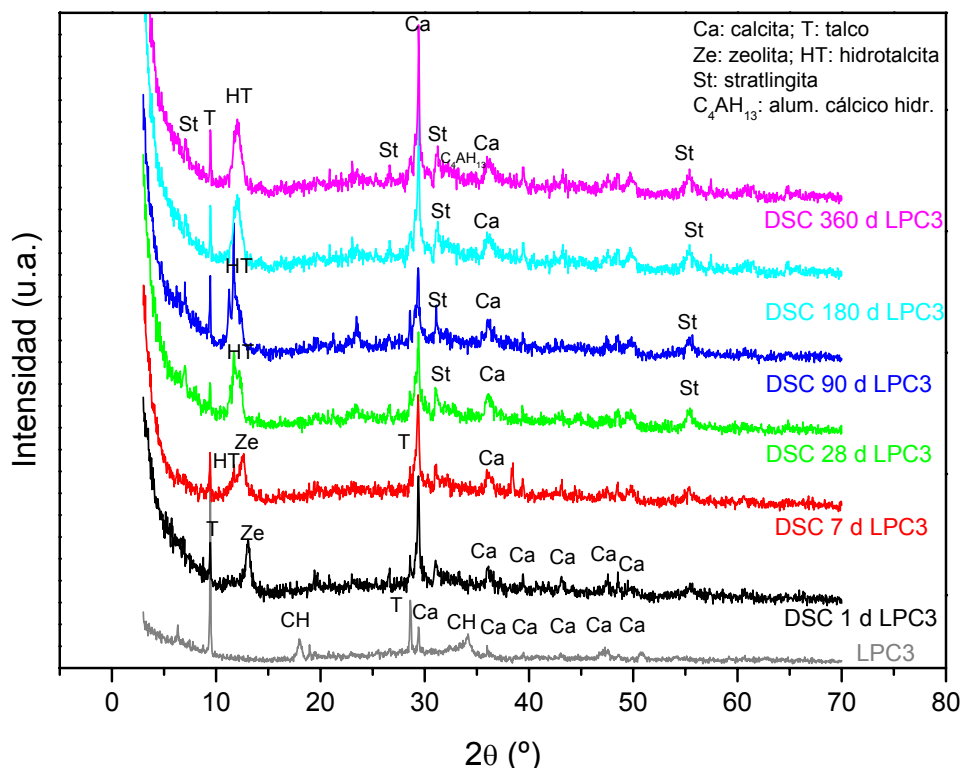


Figura 4.22. Difractogramas en polvo desorientado de LPC3 del residuo de DSC a lo largo del tiempo.

Al aumentar el tiempo de permanencia en el horno a la temperatura de 750°C, de 2 a 5 horas, se obtienen los difractogramas reflejados en la Figura 4.23. En ellos se mantiene la tendencia a la transformación de los minerales procedentes del material de partida, como talco y calcita, mientras que los silicoaluminatos cálcicos hidratados tipo hidrotalcitas o interestratificados RO entre clorita/esmectita y metacaolinita/esmectita y la stratlingita son más abundantes y con mejor cristalinidad. La stratlingita exhibe sus reflexiones características y una elevada concentración (Tabla 4.13).

Con este tratamiento se detectan mejor los aluminatos cálcicos hidratados ( $C_4AH_{13}$ ) a severación que se refrenda por la presencia de nuevas reflexiones a  $8,13^\circ$  (Figura 4.23). También queda más definida la zeolita tipo thompsonita de composición  $Na_4Ca_8(Al_{20}Si_{20}O_{80}) \cdot 24H_2O$  ( $11,34^\circ$ ;  $15,08^\circ$ ;  $18,70^\circ$ ;  $19,19^\circ$  y  $31,03^\circ$ ), que antes no se había reconocido.

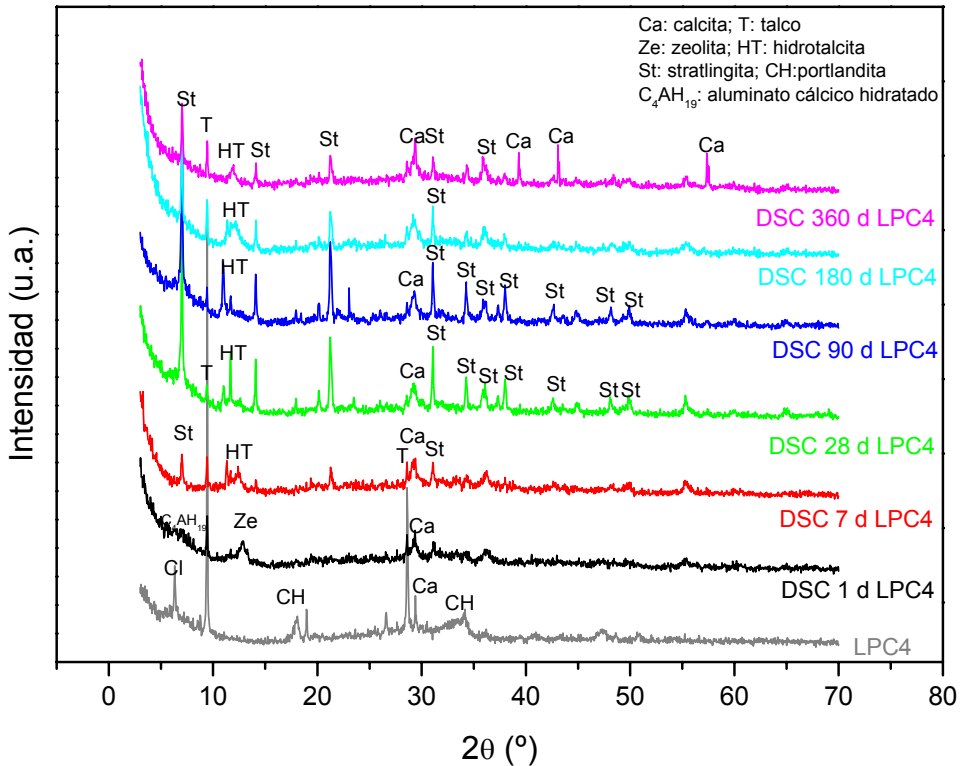


Figura 4.23. Difractogramas en polvo desorientado de LPC4 del residuo de DSC a lo largo del tiempo.

Mineral (%)	1 día	7 días	28 días	90 días	180 días	360 días
Talco	5	3	1	1	2	3
Zeolitas	51	-	-	-	-	-
Hidrotalcitas	-	53	34	32	36	27
Stratlingita	-	19	48	50	36	33
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	6					
Calcita	39	25	18	17	26	37

Tabla 4.13. Composición mineralógica semicuantitativa de los residuos de actividad puzolánica de LPC4.

Los resultados logrados por difracción de rayos X del lodo LPC5 (800°C, 2 horas) y los residuos de la reacción puzolánica a todas las edades de reacción se dibujan en la Figura 4.24.

La formación de stratlingita es evidente (reflexiones a 7,00°; 14,07°; 21,19° y 31,14°) permitiéndose una semicuantificación que la considera como el

mineral más abundante en todas las condiciones estudiadas (Tabla 4.14); además, en estas condiciones las hidrotalcitas no se detectan hasta los 28 días.

A largas edades, aparece calcita de neoformación o secundaria coincidente con el aumento de la intensidad de la reflexión a  $29,45^\circ$  respecto a los tratamientos anteriores, posiblemente debido a la carbonatación por el  $\text{CO}_2$  atmosférico durante el periodo de curado.

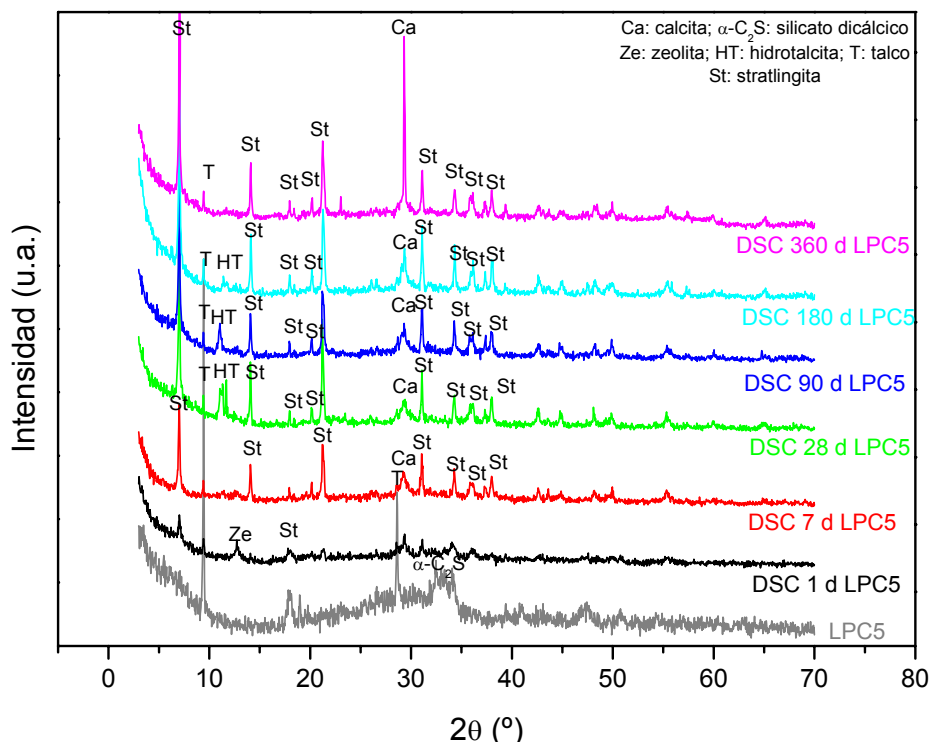


Figura 4.24. Difractogramas en polvo desorientado de LPC5 del residuo de DSC a lo largo del tiempo.

Mineral (%)	1 día	7 días	28 días	90 días	180 días	360 días
Talco	3	2	1	1	1	1
Zeolitas	44	-	-	-	-	-
Hidrotalcitas	-	-	25	19	8	-
Stratlingita	31	66	55	64	84	53
$\text{C}_4\text{AH}_{13}$	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas
Calcita	22	32	19	15	7	47

Tabla 4.14. Composición mineralógica semicuantitativa de los de los residuos de actividad puzolánica de LPC5.

De todo lo expuesto se deduce que los compuestos de neoformación generados durante la reacción puzolánica entre los lodos activados térmicamente y el hidróxido cálcico pueden ser detectados mediante la técnica de difracción de rayos X. Principalmente, consisten en zeolitas (sobre todo a primeras edades de reacción), silicoaluminatos cálcicos tipo hidrotalcita, aluminatos cálcicos hidratados ( $C_4AH_x$ ,  $C_4AH_{13}$  y  $C_4AH_{19}$ ), stratlingita ( $C_2ASH_8$ ) y geles CSH (apenas se detectan debido a su escasa cristalinidad).

La formación de stratlingita se favorece tanto con el aumento de la temperatura como con el incremento del tiempo de permanencia en el horno, siendo las condiciones más favorables para su aparición las que dan lugar al lodo LPC5, es decir, 800°C durante 2 horas (Figura 4.25).

Los compuestos intergrados tipo RO, o compuestos tipo hidrotalcita, se desarrollan en casi todas las condiciones de calcinación, y para casi todos los tiempos de reacción (Figura 4.26), este hecho supone una novedad al no estar descrito en la bibliografía consultada en este tipo de sistemas.

La formación de zeolitas coincide con los resultados obtenidos por otros autores (Jones, 2001), de hecho el metacaolín se usa comercialmente para fabricar ciertas zeolitas.

La aparición de geles CSH, así como de aluminatos cálcicos hidratados y stratlingita, coincide con los trabajos publicados por diversos autores que trabajan con metacaolín procedente de la calcinación de arcillas naturales (Murat, 1983; Serry et al., 1984; de Silva y Glasser, 1990, 1992, 1993; Cabrera y Frías, 2001; Frías y Cabrera, 2002).

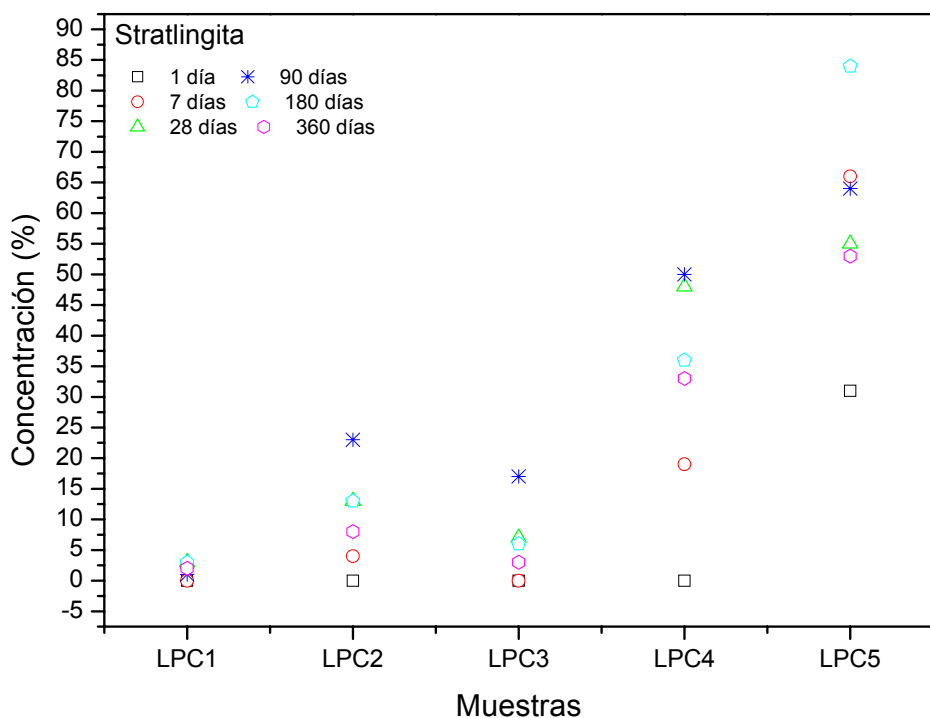


Figura 4.25. Evolución de la concentración de stratlingita a lo largo de la reacción puzolánica para los lodos calcinados a las distintas condiciones.

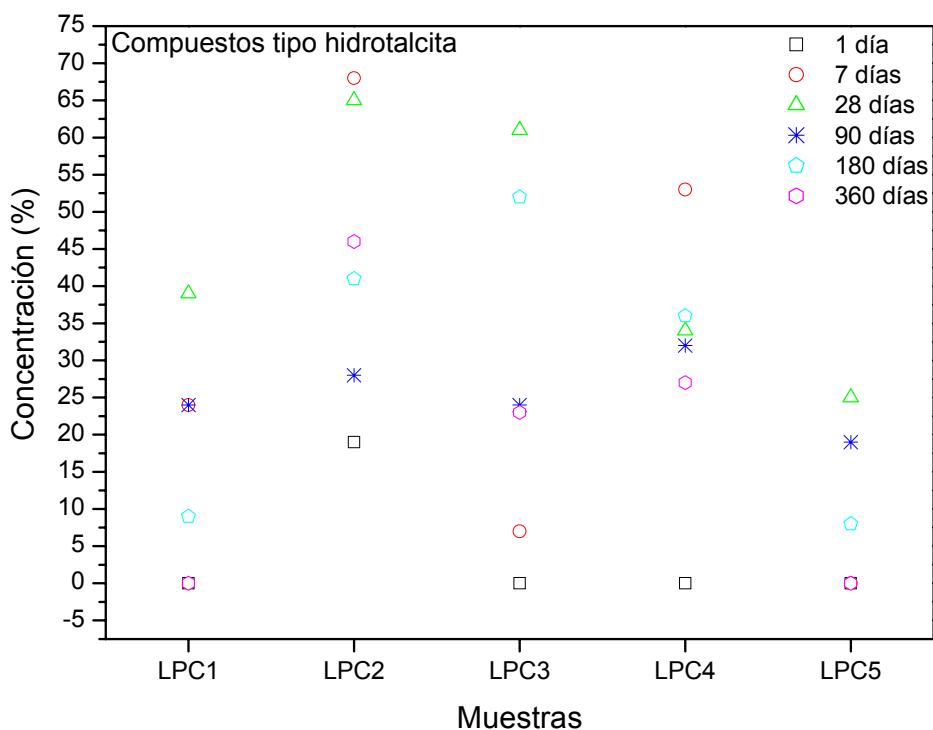


Figura 4.26. Evolución de la concentración de los compuestos tipo hidrotalcita durante la reacción puzolánica.



#### 4.3.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS POR ENERGÍAS DISPERSIVAS

Gracias al uso de estas dos técnicas combinadas, se obtiene información acerca de la morfología, textura y composición química de los compuestos formados durante la reacción puzolánica, reacción que tiene lugar entre los lodos calcinados a distintas temperaturas y tiempos de permanencia en el horno, y la portlandita o hidróxido cálcico.

Todas las micrografías obtenidas mediante el empleo de la microscopía electrónica se compilan en el anexo I.3 (I.3).

El estudio de la composición química mediante análisis por energías dispersivas (EDX) se realizó sobre, veinte puntos de muestreo para cada una de las morfologías estudiadas, por lo que los resultados aparecen con su correspondiente desviación típica (Anexo II.3 (II.3)). El estudio se va a exponer considerando el comportamiento de cada uno de los lodos (según temperatura y tiempo de permanencia en el horno) relacionándolo con el lapso temporal de reacción, es decir, uno, siete, veintiocho, noventa, ciento ochenta y trescientos sesenta días.

##### 4.3.2.2.1. Resultados obtenidos mediante SEM

En el estudio morfológico del lodo calcinado a 700°C durante 2 horas, cuando ha transcurrido un día de reacción con el  $\text{Ca(OH)}_2$  genera geles CSH, tobermorita, aluminatos y zeolitas. En todos estos compuestos son fundamentales las relaciones relativas entre los óxidos tales como  $\text{CaO/SiO}_2$  para los geles CSH,  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$  en el supuesto de los aluminatos y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de las zeolitas, todas ellas con gran variabilidad pero con ratios que se pueden encuadrar en amplios márgenes.

Así, para los geles CSH, con aspecto oqueroso y muy liviano, la relación fluctúa entre 1,5 y 2. (Figura 4.27a); la correspondiente a tobermorita está próxima a 0,8; las de láminas hexagonales de aluminatos tetra-cálcicos hidratados entre 1,67 y 1,95, muy ricas en calcio duplicando la concentración de alúmina (Figura 4.27b) y las formas espatulares de la Figuras 4.27a

coinciden con las zeolitas tipo chabacita, con de silicio, calcio y aluminio, en su composición además de una pequeña proporción de óxido de magnesio. Este tipo de estructura presenta una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,60.

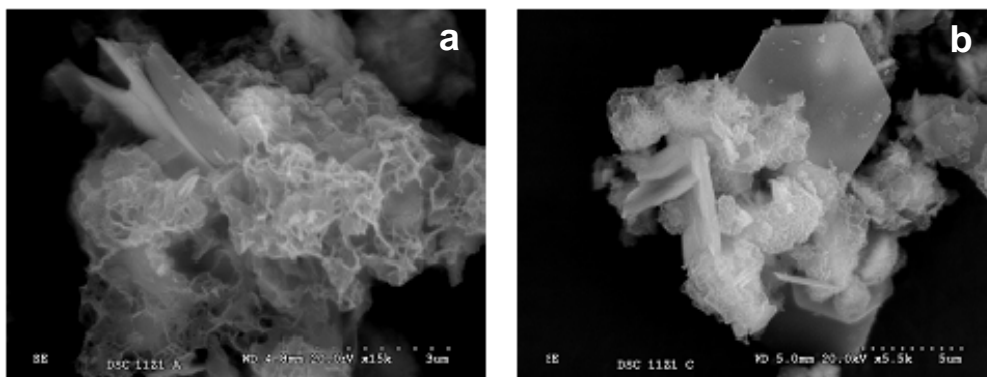


Figura 4. 27.a) Geles CSH (II) y chabacita. b) Láminas de aluminato cálcico hidratado.

Una vez trascurrida **una semana** de reacción se identifican compuestos hexagonales tipo hidrotalcita, en los que se deben considerar relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  cambiantes entre 1,0 y 1,2 y de  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  entre 3,0 y 5,0 (Figura 4.28). Se conservan los geles CSH, estructurados en fibras de corta longitud, distribuidas en forma de panal y cuyos cocientes  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  están próximos, ambos, a 2,0 (Anexo I.3.4).

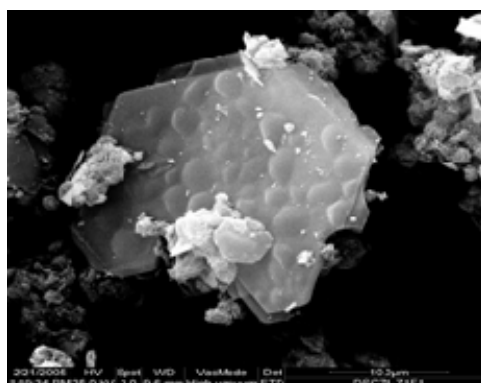


Figura 4.28. Lámina de silicoaluminato cálcico (compuestos tipo hidrotalcita).

A los **veintiocho días** permanecen las estructuras tipo hidrotalcita/metacaolinita (silicoaluminato de calcio) con ratios  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  cercanas a 1,5 y 2,0, respectivamente (Anexo I.3.5). Por su parte

los geles CSH se han convertido en una mezcla de laminillas arrugadas y fibras minúsculas intercrecidas simulando celdas y cuya relación característica es de 1,0 mientras que la  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  se acerca a 2 (Anexos I.3.4 y I.3.6).

De neoformación son los aluminatos de calcio, laminares hexagonales, que corresponden con estequiometría tetracálcica con cocientes  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  inferiores a 0,5;  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  próximos a 6 y  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  iguales a 2 (Anexo I.3.7). Dada la variabilidad de este último y comparando con las reflexiones obtenidas mediante DRX se explicaría el desplazamiento de los espaciados considerados en su momento (apartado 4.3.2.1.1). La stratlingita se reconoce de nuevo en sus típicas formas planas y contenido de aluminio superior al de silicio (Figura 4.29). Excepto en los geles, el resto de compuestos manifiestan concentraciones de azufre en proporciones en óxidos no superiores al 4% (Ver tabla II.3.3).

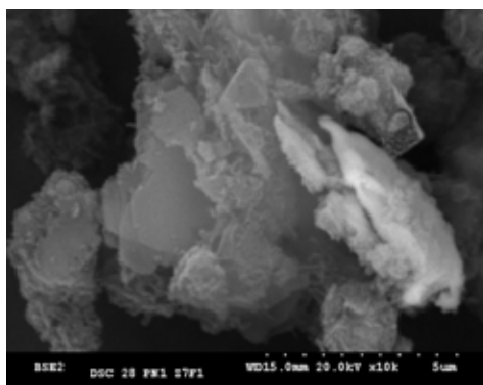


Figura 4.29. Láminas de stratlingita.

Transcurridos **tres meses** permanecen las estructuras tipo hidrotalcita/metacaolinita, los geles CSH (como mezcla de láminas arrugadas y fibras pequeñas en forma de panal) (Anexos I.3.9 y I.3.10) y aluminatos de calcio laminares (Anexos I.3.11 y I.3.12).

En los **ciento ochenta días** se repite la misma situación que a siete días, es decir sólo se aprecian estructuras tipo hidrotalcita/metacaolinita (Anexos I.3.13 y I.3.14) y geles CSH, reunidos en formas abiertas de gran superficie, simulando un panal de abejas (Anexos I.3.13 y I.3.14).

Finalmente, al año **360 días**, permanecen silicoaluminatos de calcio y magnesio, laminares hexagonales (Anexos I.3.15 y I.3.16), que se disponen formando agregados de alto contenido en magnesio (Anexos I.3.15 y I.3.16) y stratlingita con su típico aspecto laminar, y composición, enriquecida en aluminio y baja en calcio.

Las tablas de los resultados obtenidos mediante EDX que contienen los datos a los que se alude en el estudio del sistema LPC1/cal, se recopilan en los anexos II.3.1-II.3.6.

El segundo lodo estudiado es el obtenido calcinando el lodo inicial a 700°C durante cinco horas en el horno. En estas condiciones y considerando la reacción con cal durante **un día**, aparecen zeolitas tipo chabacita y geles CSH a partir de sustrato de metacaolinita y talco (Anexos I.3.17 y I.3.18).

A los **siete días** de curado se forma stratlingita de concentración en aluminio ligeramente superior a la de silicio (Figura 4.30), además de geles CSH, constituyendo agregados escamosos ricos en aluminio, y materiales tipo hidrotalcita/metacaolinita (Anexo I.3.19).

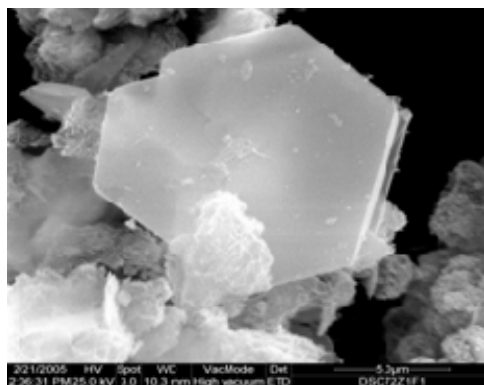


Figura 4.30. Cristal hexagonal de stratlingita laminar.

Cuando han pasado **veintiocho días** se desencadena la génesis de stratlingita y como sucedía a los siete días de reacción, el contenido en aluminio en sus cristales es superior al de silicio (Anexo I.3.21). Junto a ella se identifican geles CSH en escamas (Anexo I.3.22) e hidrotalcitas que incorporan óxido de magnesio en su composición (Anexo I.3.23). Destaca con este tiempo de tratamiento la mayor formación de aluminato de calcio, de

relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,5;  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  próximas a 1,0 y  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  cercanas a 2,0 (Anexo I.3.24).

La stratlingita permanece a los **noventa días** (Anexo I.3.26), con geles CSH (Anexos I.3.25 y I.3.26), hidrotalcitas con magnesio (Anexo I.3.25) y aluminatos que en esta ocasión son aluminato de calcio con 13 moléculas de agua ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ), de morfología laminar hexagonal y relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  inferiores a 0,5,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  y  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  superiores a 7 y 3, respectivamente (Anexos I.3.25 y I.3.26).

A los **seis meses** persisten la stratlingita (Anexo I.3.30), los geles CSH (Anexos I.3.29-I.3.32), las hidrotalcitas (Anexo I.3.29) y los aluminatos de calcio de contornos hexagonales idénticos a los de anteriores observaciones (Anexos I.3.31 y I.3.32).

El estudio de los componentes al **año** repite la misma situación que a los ciento ochenta días, es decir, se aprecian stratlingita (Anexo I.3.34), geles CSH (Anexos I.3.33 y I.3.34), hidrotalcitas (Anexos I.3.33 y I.3.34) y aluminato de calcio (Anexo I.3.33). Las tablas de los resultados de los análisis de EDX del sistema LPC2/cal, se resumen en los anexos II.3.7-II.3.12.

Un tercer grupo de observaciones se refieren a las que permite el lodo calcinado a 750°C durante dos horas en el horno. Este lodo con **un día** de reacción ha permitido la formación de láminas de aluminato tetracálcico junto a otros aluminatos de estequiometría poco precisa (Anexo I.3.35), geles CSH con dos morfologías diferentes y zeolitas con mínimas concentraciones de magnesio y potasio, además de calcio (Figura 4.31). Tanto los geles como los aluminatos presentan calcio en su composición.

Los geles CSH persisten a los **siete días** conformando agregados esféricos muy cristalinos y voluminosos, de fibras muy pequeñas que se distribuyen en forma de celdas (Anexo I.3.37) y como materiales nuevos se distinguen estructuras tipo hidrotalcita/metacaolinita de proporciones en silicio, aluminio y calcio no tan variables como en casos anteriores (Anexo I.3.37).

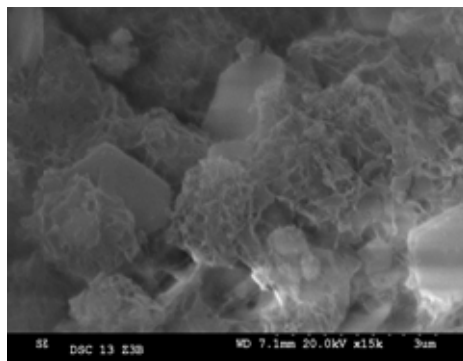


Figura 4.31. Placas de zeolitas y geles CSH.

A los **veintiocho días** continua el desarrollo de estructuras tipo hidrotalcita/metacaolinita (Anexo I.3.38); geles CSH en conjuntos de gran superficie específica debido al elevado número de vacuolas que ostentan (Figura 4.32); agregados, más o menos esféricos, constituidos por laminillas distorsionadas de tamaño muy pequeño, que se mezclan con los geles CSH pero de apariencia más plana y composición con relaciones  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  de 0,95 y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,37$ , respectivamente (Anexo I.3.41) y aluminatos cálcicos.

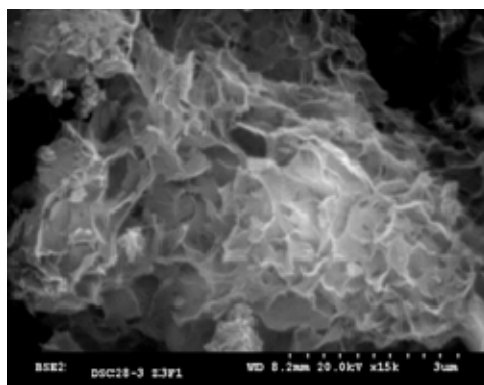


Figura 4.32. Geles CSH esponjiformes.

Los **tres meses** de reacción siguen permitiendo la formación de estructuras tipo hidrotalcita/metacaolinita (Anexo I.3.43); geles CSH dispuestos en estructuras esféricas (Anexo I.3.44) junto a otro tipo de geles, constituidos por laminillas distorsionadas de tamaño muy pequeño, con formas planas y composición con relaciones  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  de 0,98,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,04 y 1,99, respectivamente (Anexo I.3.45) y aluminatos cálcicos (Anexo I.3.46).

El incremento en el tiempo de reacción a **seis meses** repite la misma situación que a tres meses con la formación adicional de stratlingita. Así se observan estructuras tipo hidrotalcita/metacaolinita (Anexos I.3.47 y I.3.48), geles CSH esféricos (Anexos I.3.47 y I.3.48), stratlingita (Anexo I.3.49) y aluminatos cálcicos (Anexo I.3.50).

Finalmente, con el tratamiento más largo, **trescientos sesenta días**, se repiten los mismos componentes que en el medio año: estructuras tipo hidrotalcita (Anexos I.3.51 y I.3.52), geles CSH (Anexos I.3.51 y I.3.52); stratlingita (Anexo I.3.51) y aluminatos cálcicos (Anexo I.3.52). Todas las tablas que recogen los análisis de EDX para este caso (LPC3/Ca(OH)<sub>2</sub>) pueden consultarse en los anexos II.3.13-II.3.18.

La temperatura de 750°C y el tiempo de permanencia en el horno de cinco horas, constituye el denominado LPC4, en él durante **un día** se desarrollan dos tipos de geles CSH, unos con relaciones CaO/SiO<sub>2</sub> cercanas a 0,8 (Anexo I.3.53), y otros de cociente más elevado, 1,2 (Anexo I.3.54). Los primeros predominan sobre los segundos. Se observa también la aparición de zeolitas, chabacita y thompsonita (Figura 4.33).

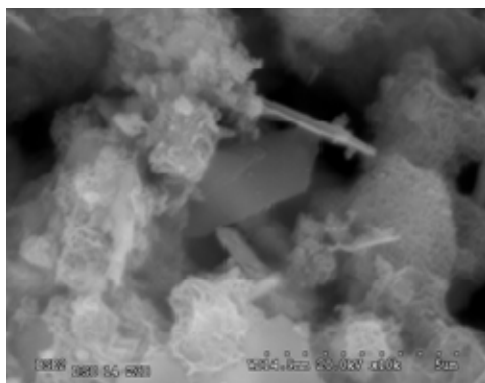


Figura 4.33. Geles CSH (alta relación C/S) y thompsonita.

Al aumentar el tiempo de tratamiento a **siete días** se vislumbran mejor los minerales de neoformación, tales como las hidrotalcitas en cuya composición se detecta el grupo CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> típico de la posición interlamilar de estas estructuras (Anexos I.3.55 y I.3.56). También se aprecia stratlingita, de composición más rica en aluminio que en silicio, y geles CSH agrupados como agregados redondeados constituidos por laminillas irregulares y fibras

muy pequeñas que tapizan los huecos existentes entre hidrotalcita y stratlingita (Figura 4.34).

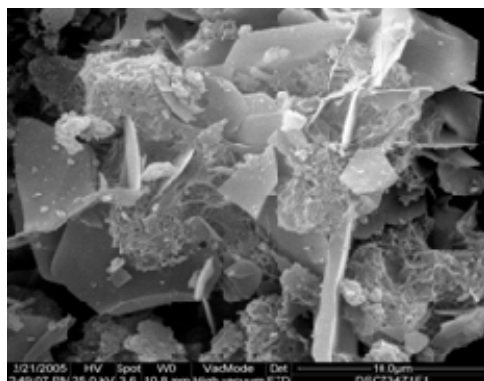


Figura 4.34. Láminas (hidrotalcita y stratlingita) y geles.

En la edad que contempla la norma, **veintiocho días**, se repite la misma situación que a los siete días de tratamiento: hidrotalcita (Anexos I.3.57 y I.3.58), geles CSH (Anexos I.3.57 y I.3.58), stratlingita (Anexo I.3.59) y aluminatos tetracálcicos (Anexo I.3.60).

El incremento del tiempo de reacción a **noventa días** hace que aparezcan *ex novo* aluminatos, inexistentes en el tiempo previo y repitiendo hidrotalcita de fórmula ( $\text{AlSi}_{1,54}\text{Ca}_{1,99}$ ), más rica en silicio que en aluminio (Anexos I.3.61 y I.3.62); geles CSH (Anexos I.3.61 y I.3.62) y stratlingita, en esta ocasión es más rica en aluminio que en silicio (Anexo I.3.62).

A los **ciento ochenta días** se reproducen los mismos componentes que a noventa días con hidrotalcita (Anexos I.3.63 y I.3.64); geles CSH como agregados redondeados (Anexos I.3.63 y I.3.64); stratlingita (Anexo I.3.64) y aluminatos.

Por último al **año**, los aluminatos desaparecen y se identifican hidrotalcita (Anexos I.3.65 y I.3.66), geles CSH (Anexos I.3.65 y I.3.66) y stratlingita (Anexo I.3.66). Las tablas II.3.19-II.3.24 recogen los análisis de EDX obtenidos en estas condiciones ( $\text{LPC4}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).



El último lodo considerado, LPC5, a 800°C y dos horas de estancia en el horno, lleva en el **día** de reacción a la aparición de agregados constituidos por laminillas curvas con fibras de tamaño muy pequeño en sus bordes y en donde se reconocen geles y tobermorita con relaciones  $\text{CaO/SiO}_2$  próximas a 1,5 y 0,8, respectivamente; además hay stratlingita, de morfología hexagonal, sobre la que se disponen los mencionados agregados (Figuras 4.35a y 4.35b).

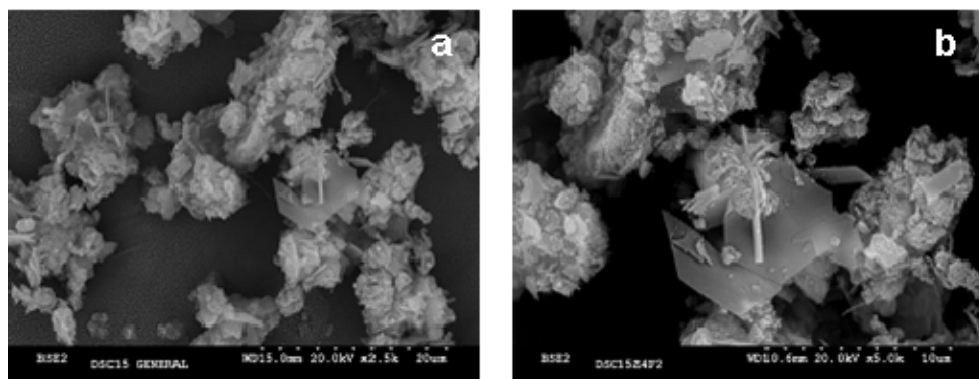


Figura 4.35.a) Aspecto general de los agregados. b) Stratlingita y geles CSH.

La tobermorita desaparece a los **siete días** y se genera masivamente stratlingita, acompañada de geles CSH que recubren los huecos (Anexos I.3.69 y I.3.70).

El siguiente tiempo de reacción son **veintiocho días** permitiendo observar agregados constituidos, sobre todo, por laminillas de distintos tamaños, algunas curvadas, que tapizan huecos y alternan con geles CSH (Anexos I.3.71 y I.3.72) y aluminatos tetracálcicos.

A los **noventa días** de reacción se evidencian láminas de hidrotalcita recubiertas por geles CSH (Anexo I.3.75). Como en anteriores tratamientos en los compuestos tipo hidrotalcita se identifica, además, óxido de magnesio, con sílice, alúmina y cal. También se reconoce stratlingita (Anexo I.3.76).

Después de transcurridos **ciento ochenta días** de iniciada la reacción puzolánica, los análisis por SEM/EDX indican, nuevamente, la existencia de cristales hexagonales de stratlingita. Estos cristales, de la misma manera que los de hidrotalcita, se encuentran recubiertos por geles CSH (Anexos I.3.77 y I.3.78).

El último tiempo de reacción, **un año**, y en las condiciones más agresivas, la stratlingita es predominante y forma agregados con los geles (Anexos I.3.79 y I.3.80). Lo más llamativo en esta situación es la aparición de calcita de neoformación (Figura 4.36), lo que lleva a considerarla como calcita secundaria, inexistente en los tratamientos precedentes. Todas las tablas de EDX para la reacción LPC5/Ca(OH)<sub>2</sub> pueden consultarse en los anexos II.3.25-II.3.30.

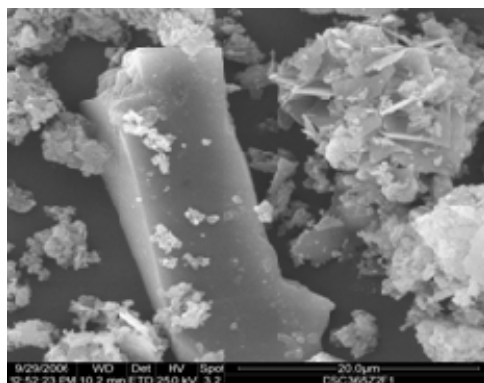


Figura 4.36. Calcita, agregados de stratlingita y geles.

Los resultados obtenidos mediante SEM/EDX ratifican la presencia de los compuestos detectados mediante difracción de rayos X (DRX), expuestos en el apartado anterior, es decir zeolitas, geles CSH, compuestos tipo hidrotalcita, aluminatos cálcicos hidratados y stratlingita. Sobre todo se confirma la aparición de geles CSH en gran abundancia, hecho que no podía ser demostrado por la baja cristalinidad que, normalmente, presentan estos compuestos.

Las composiciones químicas de los compuestos comentados anteriormente, geles CSH, compuestos tipo hidrotalcita y stratlingita, se analizan en detalle en el siguiente apartado, debido a la importancia que, como fases hidratadas mayoritarias, tienen en el comportamiento posterior de las matrices cementantes elaboradas con estas adiciones activas (propiedades técnicas).

Se proporciona además un esquema sobre la presencia/ausencia de los diferentes compuestos a las distintas condiciones de calcinación y tiempos de reacción (Figura 4.37). En esta figura se observa que los geles CSH están presentes en todos los casos excepto en la mayor edad a 700°C durante 2 horas. La tobermorita sólo se reconoce en los menores tiempos en LPC1 y

LPC5; algo similar ocurre con las zeolitas que se generan en los primeros tiempos excepto a la mayor temperatura.

El comportamiento de los aluminatos es variable y depende de la temperatura y estancia en el horno. Más constante es la aparición de compuesto tipo hidrotalcita que se desarrollan a cualquier tiempo y temperatura, salvo en el supuesto de la calefacción más elevada, 800°C, durante 2 horas, donde sólo se aprecian en las edades intermedias.

La stratlingita se desarrolla como compuesto de alta temperatura, siendo inexistente en los tratamientos más ligeros. Por último destaca la aparición de calcita secundaria o de recristalización a las edades y tratamientos más drásticos.

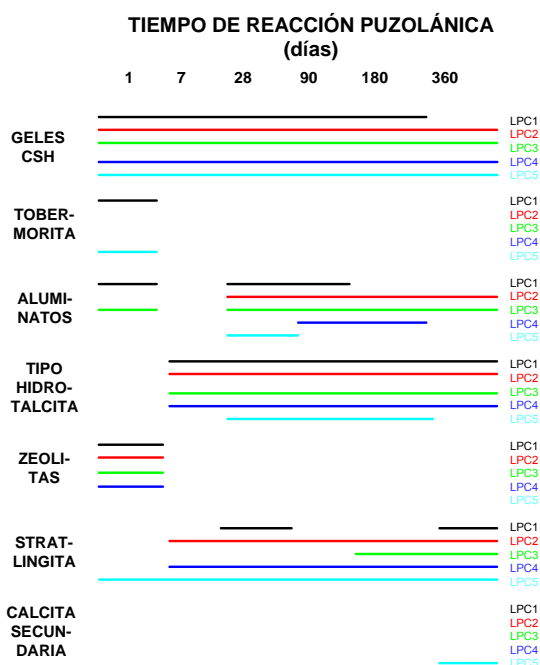


Figura 4.37. Esquema de la presencia/ausencia de los compuestos.

## 4.3.2.2.2. Análisis de los resultados obtenidos mediante EDX

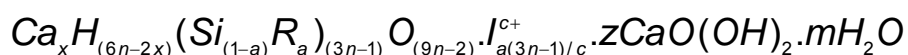
En función de los resultados obtenidos mediante el análisis por energías dispersivas (EDX) se representan las relaciones  $\text{CaO/SiO}_2$  para los silicatos cálcicos hidratados y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , tanto para stratlingita como para los compuestos con estructura tipo hidrotalcita, todos ellos sintetizados durante la reacción puzolánica en el sistema lodo calcinado/hidróxido cálcico. Los datos considerados proceden de una media de 20 análisis.

**Gel CSH**

El principal producto de la reacción puzolánica es el silicato cálcico hidratado, normalmente denominado gel CSH (de las siglas en inglés “calcium silicate hydrate”). Es un compuesto amorfo con relación  $\text{Ca/Si}$  variable entre 1,5 y 2,0; no obstante, dado que su composición fluctúa con el tiempo se le suele adjudicar como fórmula general  $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

Según el modelo de Taylor (Taylor, 1986) el gel CSH presenta una estructura laminar desordenada en la que la mayoría de las capas tienen estructuras derivadas de la jennita y de la 1,4 nm tobermorita, donde las cadenas de silicato presentan estructura “dreierketten”, es decir, se repiten en intervalos de tres tetraedros. La longitud de la cadena es de  $(3n - 1)$ , pero esta longitud puede variar entre las capas de estructura tipo jennita y las de tipo 1,4 nm tobermorita.

Por otro lado, Richardson y col. (Richardson y Groves, 1992; Richardson y Groves, 1993; Richardson et al., 1993) propusieron un modelo similar al descrito por Taylor, en el que se mantiene el concepto de estructura laminar altamente desordenada, pero asumiendo que el aluminio y otros cationes trivalentes pueden sustituir al silicio en los tetraedros puente y que el balance de cargas se neutraliza por la incorporación de cationes alcalinos o iones  $\text{Ca}$  entre las capas. Este modelo se representa por la fórmula general:



Donde:

- ❖ R es un catión trivalente, normalmente  $\text{Al}^{3+}$  que reemplaza al  $\text{Si}^{4+}$
- ❖  $\text{I}^{\text{c}+}$  es un catión interlaminar (catión alcalino ó  $\text{Ca}^{2+}$ );
- ❖  $(3n - 1)$  es la longitud media de la cadena.

Estos modelos están basados en datos experimentales formulados para el gel CSH logrado a través de la hidratación del cemento. Cuando se utilizan puzolanas como adición al cemento, la proporción Ca/Si suele disminuir, con el consiguiente incremento en el tamaño de los iones silicato que contiene, además, suele crecer la proporción Al/Ca.

Morfológicamente, el gel CSH se presenta bajo diferentes morfologías a lo largo de su evolución. Diamond (Diamond, 1976) propuso la siguiente clasificación:

- CSH tipo I, aspecto acicular
- CSH tipo II, reticular o con forma de panal de abeja
- CSH tipo III, discos pequeños o esferas
- CSH tipo IV, regiones de alta densidad de gel (edades largas de curado)

Taylor, por su parte, propuso otra clasificación basada en la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (en nomenclatura de la química del cemento C/S) del gel, así:

- CSH (I), relaciones C/S entre 0,80 y 1,33, aunque puede llegar hasta relaciones de 1,5; se presenta con apariencia de escamas arrugadas, sin una clara elongación. Estas partículas adquieren un carácter fibroso a medida que aumenta la relación C/S.
- CSH (II), relaciones C/S entre 1,5 y 2,0; se manifiesta como un material semicristalino, como haces de fibras que le confieren un registro típico en difracción de rayos X con similitud a la jennita.

En el estudio de la presente Tesis Doctoral se considerarán los distintos tipos de geles CSH según esta última aproximación, la de Taylor (1986), y además se denominan estructuras tipo tobermorita las que presentan relaciones  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  menores a 0,8.

**LPC1**

La evolución en el tiempo de la relación  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$  para el lodo calcinado a  $700^\circ\text{C}$  y 2 horas (LPC1) se representa en la Figura 4.38. En las primeras edades de reacción (1 y 7 días) se obtiene gel CSH (II), es decir, con cocientes  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  por encima de 1,5, ricos en  $\text{CaO}$ . A medida que la reacción prosigue y hasta transcurridos los 180 días de la misma, el gel observado es de tipo I, con menores relaciones C/S. Al finalizar el tiempo de reacción, es decir a los 360 días, el tipo de gel es tobermorita, con una estructura más cristalina.

De manera general, al aumentar el tiempo de reacción la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , disminuye, hasta llegar en muy largas edades a geles tobermoríticos con relaciones medias de 0,52.

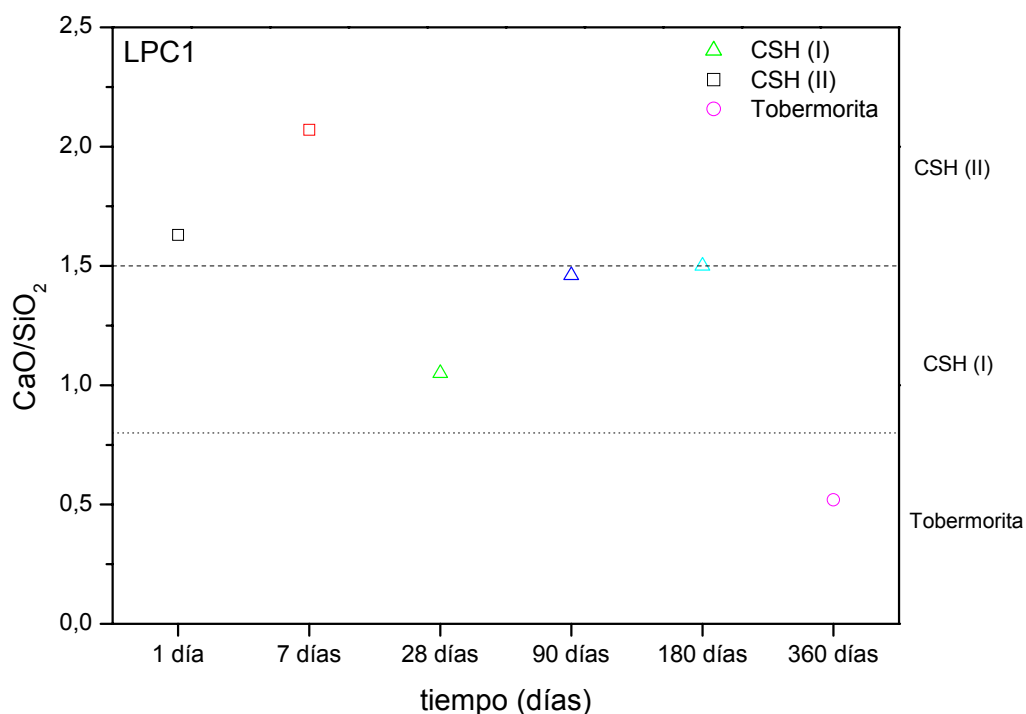


Figura 4.38. Evolución de la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  para LPC1.

## LPC2

La representación gráfica de las relaciones obtenidas para los geles formados en la reacción del lodo calcinado LPC2 y el hidróxido cálcico se muestra en la Figura 4.39.

De la misma manera que en el caso precedente, a 1 día de reacción el análisis de los geles encontrados da lugar a relaciones  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  elevadas, superiores a 1,5, es decir, se forma gel CSH tipo II, pero en dos variedades ambas con la ratio antes mencionada por encima de 1,5.

A medida que aumenta el tiempo de reacción se encuentran geles con relaciones más bajas, por debajo de 1,1 en todos los casos, lo que indica que al avanzar la reacción, se van enriqueciendo en  $\text{SiO}_2$ .

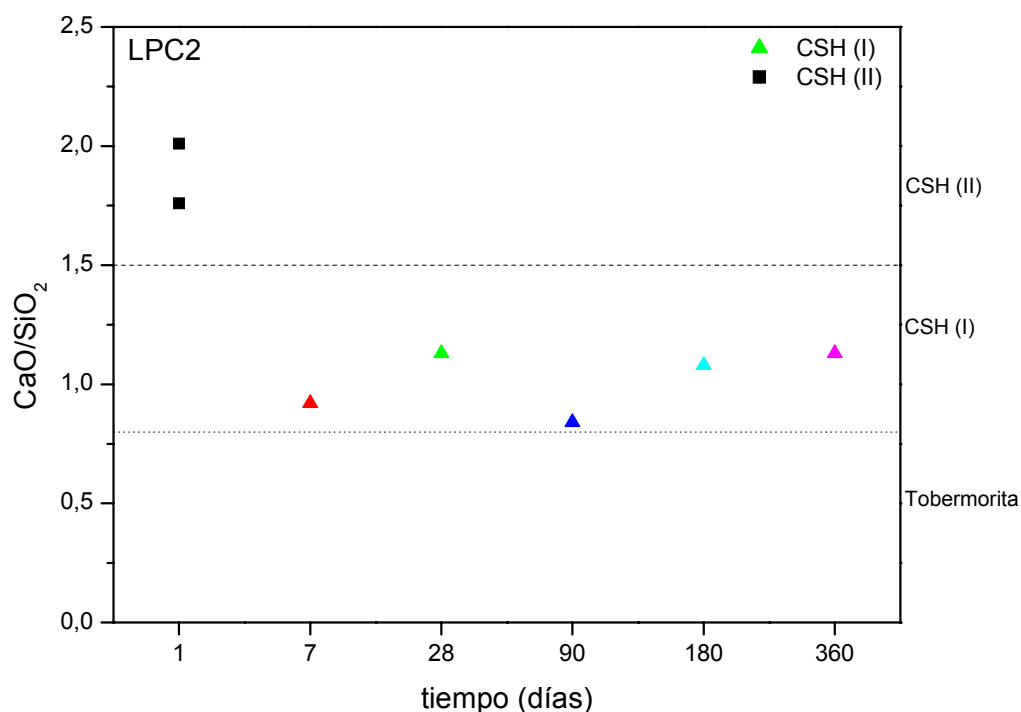


Figura 4.39. Evolución de la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  para LPC2.

**LPC3**

Las relaciones consideradas para los geles formados en la reacción de LPC3 con hidróxido cálcico aparecen en la Figura 4.40.

Según los análisis se detecta la ausencia de gel tipo II; por el contrario las relaciones corresponden a gel CSH tipo I. Considerando las edades de 1, 28 y 180 días, coexisten dos tipos diferentes de gel para cada edad, con unas relaciones en torno a 0,9 y 1,4, respectivamente, con excepción del tratamiento a 180 días, en el que se aparecen geles tipo I (relaciones de 1,4) además de geles tobermoríticos, con ratios medios de 0,5.

Cuando ha transcurrido un año de reacción sólo se reconoce un tipo de gel, concretamente el tipo I, con relación media próxima a 1; esto lleva a decir que los geles evolucionan hacia este valor cuando aumenta el tiempo de reacción.

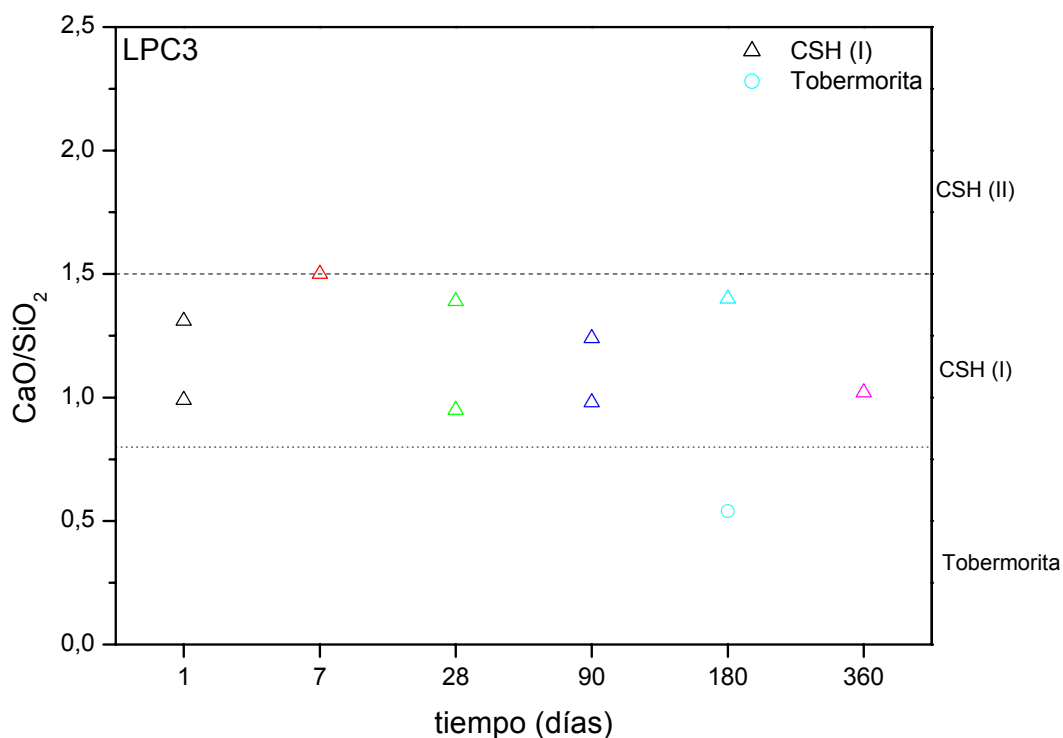


Figura 4.40. Evolución de la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  para LPC3.



## LPC4

Los distintos geles CSH identificados cuando las condiciones de calcinación son las aplicadas al lodo LPC4, es decir, 750°C durante 5 horas, se recogen en la Figura 4.41.

En dicha figura se observa que el lodo LPC4 tiene un comportamiento similar al de LPC3, ya que todos los geles encontrados son de tipo I, con excepción de una variedad correspondiente a 180 días, en que la relación es muy baja (0,7) y coincide con una estructura tipo tobermorita.

La tendencia a lo largo del tiempo es la de disminuir la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , hasta estabilizarse a 360 días con relaciones de 0,8.

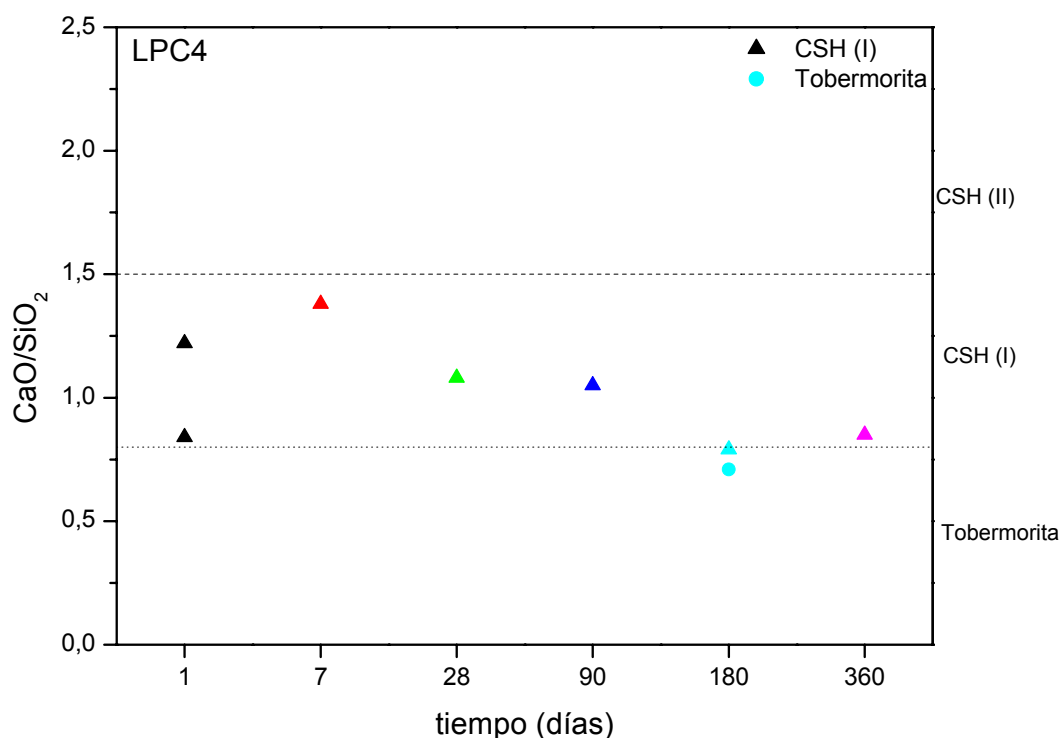


Figura 4.41. Evolución de la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  para LPC4.

## LPC5

La evolución de la relación cal/sílice para el lodo calcinado a 800°C y 2 horas (LPC5) y todos los tiempos de reacción se representa en la Figura 4.42.

En el caso de las condiciones de activación más severas se identifica la misma tendencia que la comentada para los lodos calcinados a 750°C durante 2 y 5 horas, respectivamente. Todos los geles analizados corresponden al tipo I, es decir, con relaciones  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  entre 0,8 y 1,5, con todo el rango citado, pero con el valor 1,0 correspondiente al máximo tiempo de reacción, es decir, 360 días.

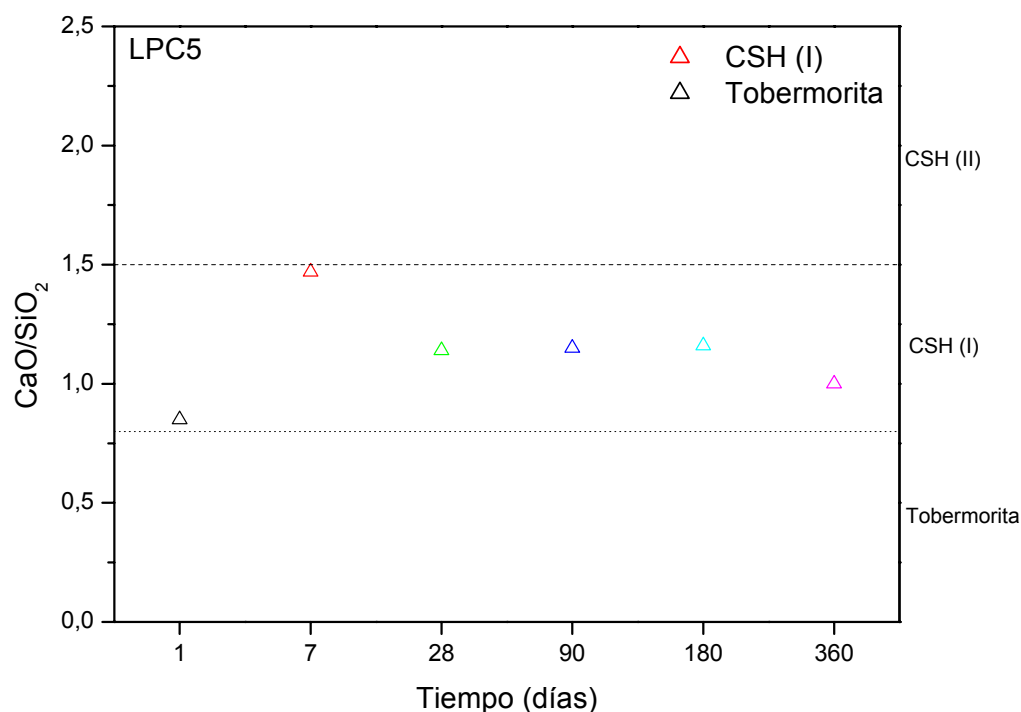


Figura 4.42. Evolución de la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  para LPC5.

De lo expuesto anteriormente, se puede decir que la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  cambia según las condiciones de activación de la caolinita, fundamentalmente vinculada con el incremento de temperatura.

En general, para temperaturas bajas (700°C) se forman geles tipo II, que evolucionan con el transcurso del tiempo de reacción hacia geles tipo I. Mientras que a temperaturas entre 750 y 800°C, los geles formados son,

predominantemente, de tipo I, sin detectarse una relación causa/efecto con el tiempo de reacción.

Esta tendencia se representa de una forma gráfica en la Figura 4.43.

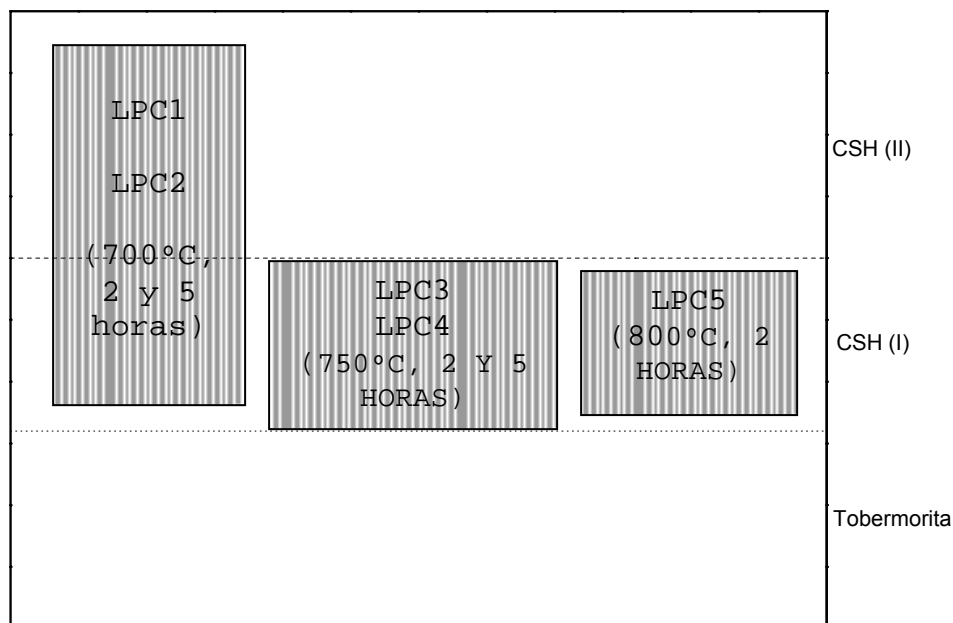


Figura 4.43. Tipos de geles formados según las diferentes condiciones de activación en los lodos.

### Stratlingita

La stratlingita ( $C_2ASH_8$ ) es un compuesto obtenido en la reacción de puzolanas con  $Ca(OH)_2$  (Frías et al., 2006). Se trata de un silicato laminar que cristaliza en el sistema romboédrico con el grupo espacial R3. Fue obtenida por primera vez a través de la reacción entre metacaolín e hidróxido cálcico en suspensión a temperatura ambiente (Taylor, 1997). Su formación se ve favorecida cuando existen en el medio altas concentraciones de  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$ .

Si se considera la suma de la concentración en peso de sílice y alúmina para las diferentes condiciones de calcinación, desde menos a más drásticas, los valores aumentan (Tabla 4.15). Esto lleva a pensar en que la formación de stratlingita se ve favorecida, como se refleja en los difractogramas de rayos X antes descritos.

	LPC1	LPC2	LPC3	LPC4	LPC5
SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	48,2	52,9	55,1	54,9	56,2

Tabla 4.15. Porcentaje de la concentración de sílice y alúmina en los lodos calcinados.

Las concentraciones obtenidas para la stratlingita generada durante la reacción puzolánica entre los lodos calcinados y el hidróxido cálcico se han estudiado de dos maneras diferentes:

- 1) en función de la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4.44)
- 2) en un diagrama de fases donde se representa, en tanto por uno, la concentración de CaO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4.45).

La primera forma considerada (Figura 4.44) demuestra claramente que la reacción del lodo calcinado a la menor temperatura y con 2 horas de permanencia en el horno (LPC1), no genera stratlingita como producto de hidratación. Sin embargo, con 5 horas de calcinación, es decir, el lodo LPC2, se detecta la formación de este compuesto a partir de los 28 días de reacción puzolánica. Esta misma circunstancia se aprecia para el lodo LPC3 (750°C durante 2 horas).

Cuando las condiciones de calcinación son las correspondientes al lodo LPC4 (750°C, 5 horas), la stratlingita es evidente ya a los 7 días de reacción. Y en las condiciones de mayor temperatura se puede reconocer este compuesto en las primeras edades de reacción (1 día).

Por tanto, la aparición de stratlingita se favorece cuanto mayor sea la temperatura empleada en la calcinación del lodo, al igual que cuando se incrementa el tiempo de reacción.

En cuanto a las relaciones SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para las distintas composiciones de stratlingita se observa que, en la mayoría de los supuestos, se obtienen ratios superiores a los relativos a una stratlingita ideal. Si bien, cuando se comparan los porcentajes de CaO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los valores logrados no son tan dispares con respecto a los relativos en la estequiometría de la stratlingita (Figura 4.45).

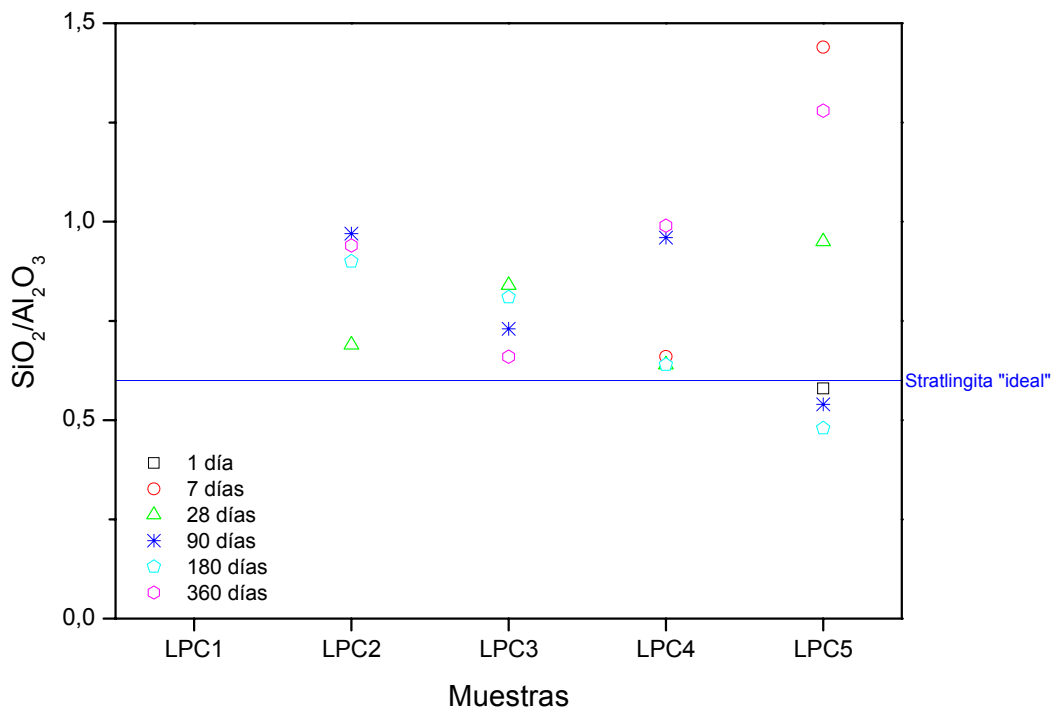


Figura 4.44. Composición de la stratlingita formada según las relaciones S/A.

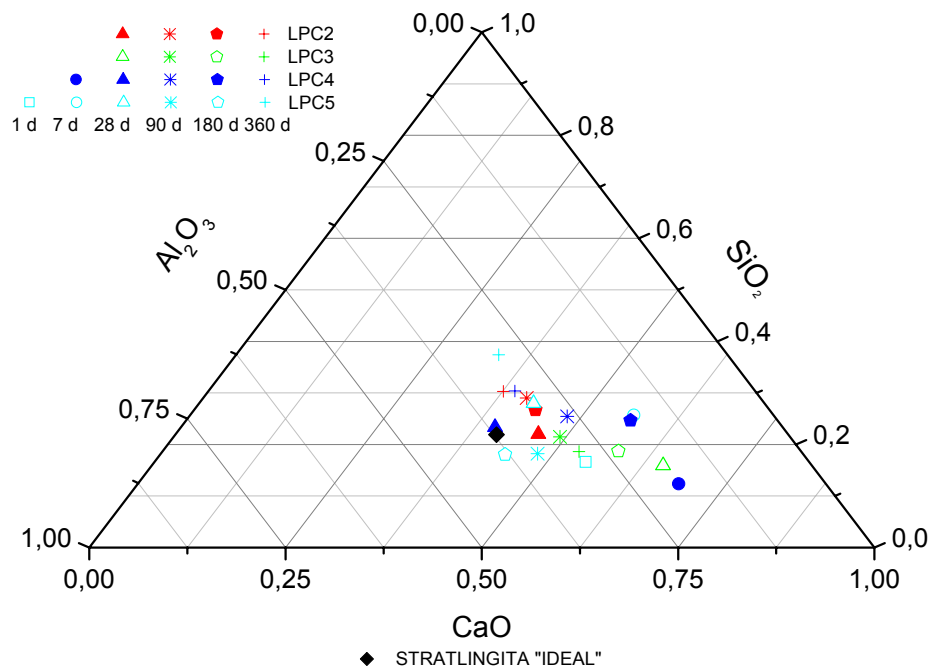
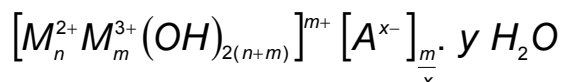


Figura 4.45. Representación triangular de la composición en óxidos de la stratlingita generada en las diferentes condiciones de estudio.

**Compuestos tipo hidrotalcita**

Los compuestos tipo hidrotalcita, o arcillas aniónicas, son hidróxidos dobles laminares de fórmula general:

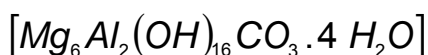


Donde:

- $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son cationes metálicos divalentes y trivalentes, respectivamente.
- $A^{x-}$  representa el anión.
- $y$ , es el número de moléculas de agua del espacio interlaminar.

La relación  $m/(n+m)$  puede variar entre 0,17 y 0,33 dependiendo de la combinación de metales. Las propiedades de estos compuestos están muy vinculadas con la composición y naturaleza de los aniones y los cationes (Cavani et al., 1991).

El primer hidróxido doble laminar se identificó a mediados del siglo XIX como un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio y se denominó hidrotalcita, dando nombre a este tipo de compuestos. La hidrotalcita fue sintetizada por primera vez en el año 1942 (Feitknecht, 1942) y su fórmula es la siguiente:



La estructura de las hidrotalcitas es similar a la de la brucita ( $Mg(OH)_2$ ), compuesta por capas paralelas de  $Mg^{2+}$  en coordinación octaédrica con  $(OH)^-$  estando unidas por puentes de hidrógeno (Cavani et al., 1991). Sin embargo en las hidrotalcitas hay capas con un catión  $M^{2+}$  y otras con cationes  $M^{3+}$  por lo que para conservar la neutralidad eléctrica se intercalan aniones  $A^{x-}$ , denominados aniones de compensación, que se sitúan en la capa interlaminar, junto con moléculas de agua de cristalización (Miyata, 1983; Cavani et al., 1991). La fuerza electrostática ejercida entre los aniones y las láminas determina la distancia interlaminar, que a su vez, depende también

de la naturaleza de estos aniones y del grado de hidratación (Abelló i Cros, 2005).

La estructura resultante se puede representar de varias formas, dos de las cuales aparecen en la Figura 4.46.

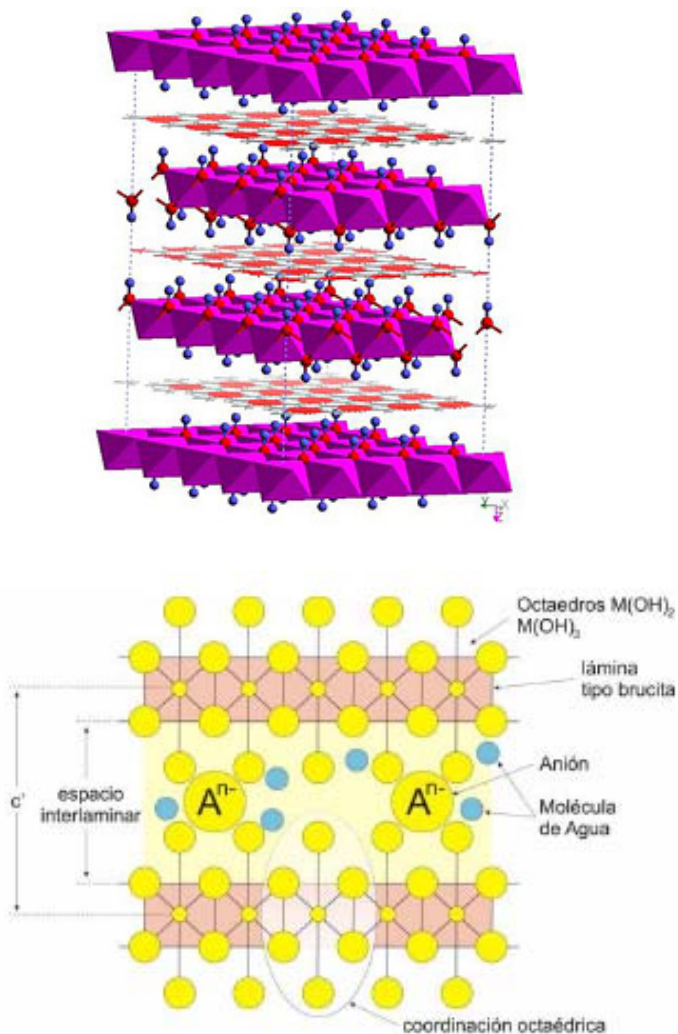


Figura 4.46. Representación de la estructura de los compuestos tipo hidrotalcita (Abelló i Cros, 2005).

En la literatura se encuentran multitud de cationes que forman parte de las estructuras tipo hidrotalcita. Los metales que han sido empleados como constituyentes de los hidróxidos dobles laminares se resumen en la Figura 4.47.

\* Lanthanoids \*    La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb

\*\* Actinoids \*\*    Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No

Figura 4.47. Metales constituyentes de compuestos tipo hidrotalcita. ◇ Revistas, △ patentes, □ desviación del radio iónico del  $Mg^{2+} > 50\%$ , ○ desviación del radio iónico del  $Mg^{2+} < 50\%$ .

Respecto a los aniones, prácticamente no existen limitaciones, pudiendo intercalarse aniones inorgánicos ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , etc.), heteropoliácidos, ácidos orgánicos y otros.

Estos hidróxidos dobles laminares de estructura tipo hidrotalcita no han sido detectados anteriormente en sistemas metacaolín/cal, sin embargo aparece una referencia a su formación en sistemas de cemento de alto contenido en alúmina/escoria granulada de alto horno (Majumdar y Singh, 1992).

Los compuestos tipo hidrotalcita que aparecen en los distintos lodos calcinados fluctúan desde la fórmula que da nombre a estos compuestos  $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ , a variaciones composicionales, como  $Mg_{0,667}Al_{0,333}(OH)_2(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$ ; otros además se modifican manteniendo esta estructura, en la que en el espacio interlaminar ha sido sustituido el grupo carbonato por calcio y metacaolinita dando lugar a estructuras tipo hidrotalcita/metacaolinita; esto lleva a que el mencionado espacio



interlaminar cambio de dimensión originando reflexiones diferentes a las obtenidas para el compuesto ideal de  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Las estructuras tipo hidrotalcita se detectan en todas las condiciones de calcinación, si bien en el caso de la temperatura más alta (800°C y 2h, LPC5) aparecen claramente a partir de los 28 días.

La composición de los materiales tipo hidrotalcita generados durante el transcurso de la reacción entre los lodos calcinados y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se proporciona en la Figura 4.48.

Todos los compuestos formados se agrupan en la misma zona del diagrama triangular, excepto los generados en las reacciones de los lodos LPC2, LPC3 y LPC4 a 180 días de reacción, que se desplazan hacia concentraciones más elevadas de óxido de calcio.

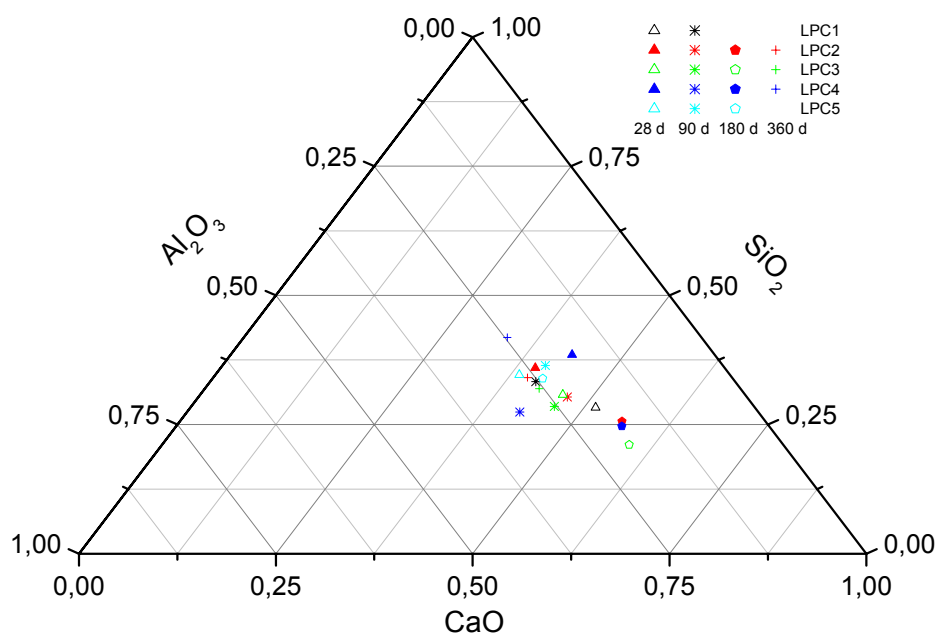
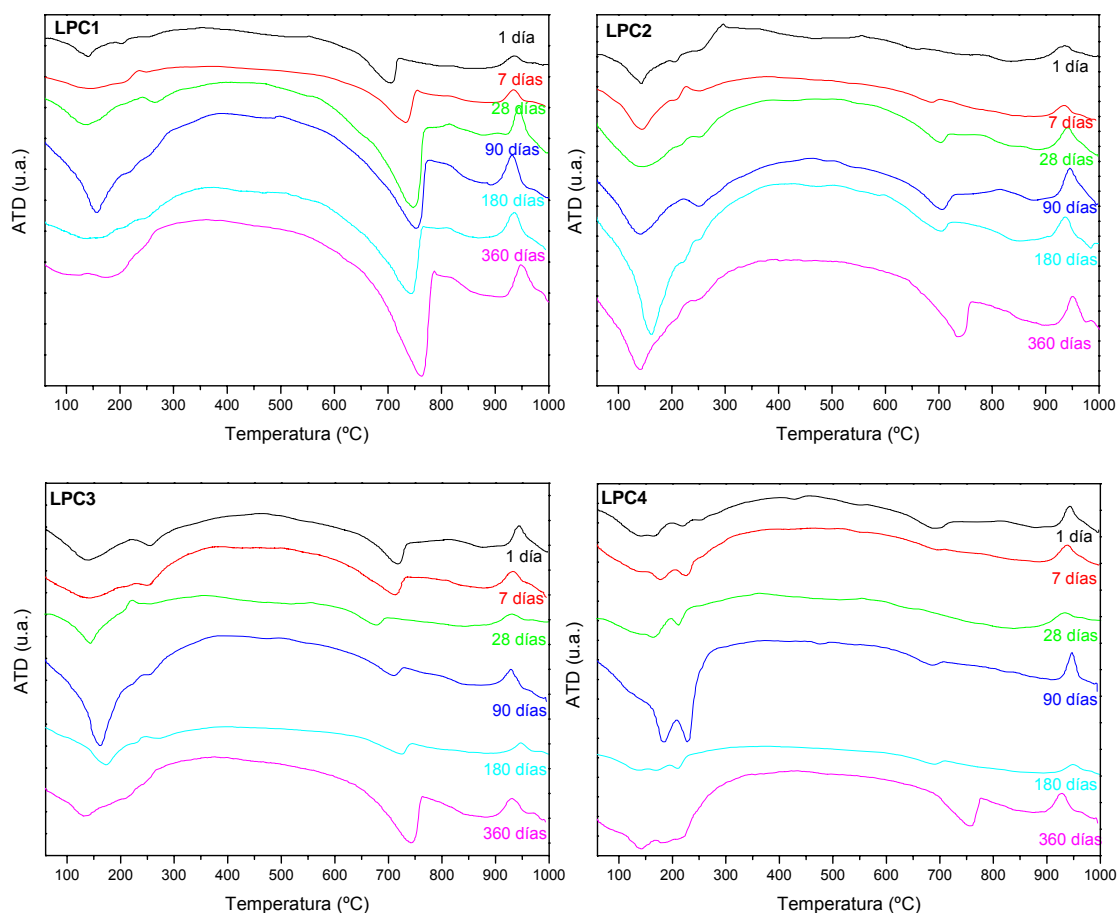


Figura 4.48. Representación triangular de la composición en óxidos de los compuestos tipo hidrotalcita generados en las diferentes condiciones de estudio.

### 4.3.2.3. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO

Siguiendo con el estudio de las fases hidratadas formadas durante la reacción puzolánica de los distintos lodos calcinados con el hidróxido cálcico, se llevaron a cabo ensayos de análisis térmico diferencial y termogravimetría para todas las edades de reacción.

Las Figuras de la 4.49 a la 4.53, representan los termogramas obtenidos para la reacción de cada lodo calcinado a las diferentes edades de reacción.



Figuras 4.49 (arriba izqda.), 4.50 (arriba dcha.), 4.51 (abajo izqda.) y 4.52 (abajo dcha.). Termogramas de los residuos de la DSC de los lodos LPC1, LPC2, LPC3 y LPC4, respectivamente.

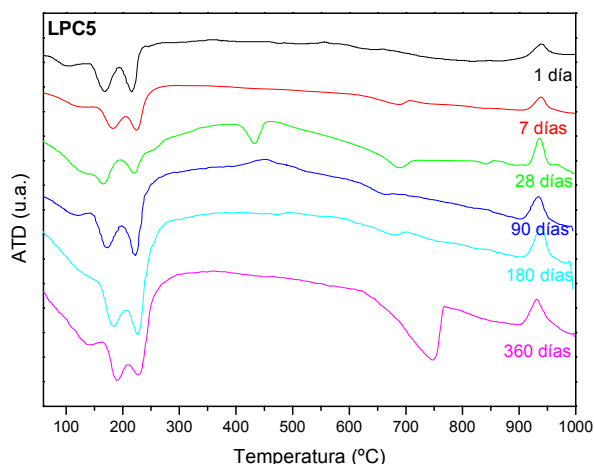


Figura 4.53. Termograma de los residuos de la DSC del lodo calcinado LPC5.

Las cinco muestras presentan un comportamiento similar en cuanto a los picos endotérmicos que aparecen, aunque se observan diferencias en la intensidad de los mismos, entre los lodos LPC1, LPC2, LPC3 y los lodos LPC4, LPC5. En todos los casos se observa, además, un pico exotérmico.

El pico exotérmico en torno a 930°-950°C, proviene de los lodos calcinados, y se debe a la transformación de la metacaolinita en mullita y espinela de Al y Si, como se explica en el apartado 4.2.2.3.3.

El lodo calcinado a 700°C durante 2 horas (LPC1) (Figura 4.49) exhibe una banda ancha hasta 300°C, que engloba lo que parecen ser 2 picos endotérmicos, en torno a 140°C, correspondiente a la deshidratación del gel CSH; y alrededor de 250°C, que corresponde a la pérdida de agua interlaminar de los compuestos tipo hidrotalcita (Prinetto et al., 2000). En este pico se observa un hombro alrededor de 210°C, correspondiente a la pérdida de agua de los aluminatos cálcicos hidratados ( $C_4AH_{13}$ ). Por último, se detecta un pico endotérmico próximo a 740°C, debido a la descarbonatación de la calcita.

El trazado del lodo calcinado LPC2 (700°C, 5 horas) (Figura 4.50) es similar al del caso anterior, una banda ancha hasta 300°C, en la que se distinguen los siguientes picos endotérmicos: el primero de ellos aparece dependiendo de la edad entre 140-160°C, correspondiente a los geles CSH; entre 180-190°C, se detecta la deshidratación de la stratlingita ( $C_2ASH_8$ ), el pico entre

200-220°C se debe a la deshidratación de los aluminatos cálcicos hidratados, y por último en esta zona de los termogramas, aparece un pico cercano a 250°C que se debe a la deshidratación de los compuestos tipo hidrotalcita. Se aprecia también el pico endotérmico producido por la descarbonatación de la calcita.

En el caso del lodo LPC3 (Figura 4.51), de nuevo la zona principal donde aparecen los picos correspondientes a los hidratos formados durante la reacción puzolánica, se observa entre 100° y 300°C. Se reconoce los picos de deshidratación de los geles CSH (140°-170°C), de la stratlingita (170°-190°C) y de los compuestos hidrotalcita (~250°C), y en algunos casos la deshidratación de los aluminatos cálcicos hidratados (210°-220°C). También alrededor de 700°-740°C, la descarbonatación de la calcita.

Cuando se realiza el análisis térmico sobre los residuos obtenidos de la reacción entre el lodo LPC4 y el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Figura 4.52), los picos encontrados en la zona de 100° a 300°C, aparecen más diferenciados, lo que podría indicar la mejor formación de los compuestos hidratados. En el rango de temperaturas de 120° a 140°C, se identifica el pico correspondiente a la deshidratación de los geles CSH; entre 160°-180°C el debido a la stratlingita, en torno a 220°C, el endotérmico que corresponde a la deshidratación de los aluminatos cálcicos hidratados ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ) y la deshidratación de los compuestos tipo hidrotalcita. En este caso la descarbonatación de la calcita se reconoce a largas edades, probablemente debido a calcita de neoformación, por la carbonatación del hidróxido cálcico.

Cuando se analiza LPC5 (Figura 4.53) los picos debidos a los hidratos están perfectamente diferenciados, con bandas entre 105°-150°C, para la deshidratación de los geles CSH; 165°-200°C para la stratlingita; 215°-235°C para la hidrotalcita además de los aluminatos cálcicos, y por último la presencia de carbonato cálcico a largas edades.

En ninguno de los casos, a excepción de los 28 días de reacción del lodo LPC5, se detecta el pico endotérmico correspondiente a la descarbonatación de las estructuras tipo hidrotalcita, que normalmente se detecta entre 300° y 500°C (Prinelto et al., 2000).

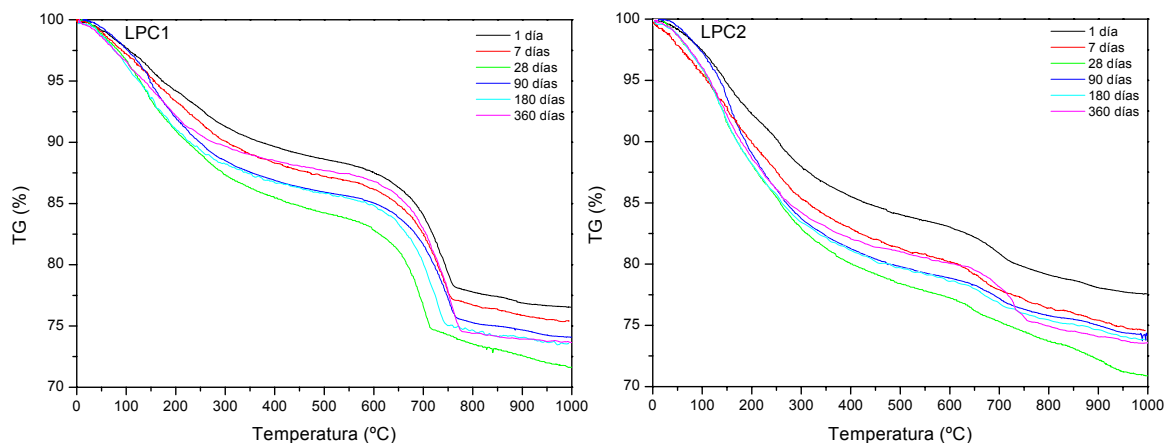
Todos los resultados obtenidos por esta técnica confirman los datos de difracción de rayos X y microscopía electrónica, es decir, la formación de silicatos cálcicos hidratados (geles CSH), aluminatos cálcicos hidratados (principalmente  $C_4AH_{13}$ ), stratlingita ( $C_2ASH_8$ ) y compuestos tipo hidrotalcita; y coinciden con los productos de reacción encontrados por otros autores cuando estudiaban la reacción entre el metacaolín procedente de una caolinita natural y el hidróxido cálcico.

El resumen de los productos obtenidos en este sistema a 20°C, y las temperaturas asignadas para cada uno en ATD se recogen en la Tabla 4.16.

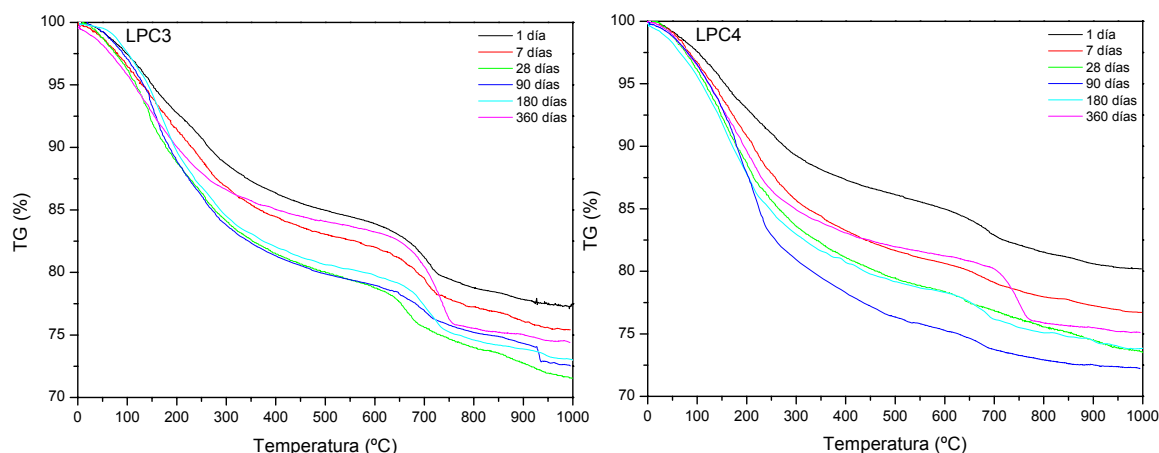
Productos reacción	Temperatura (°C)						
	Serry et al. (1984)	De Silva y Glasser (1990)	Saad et al. (1997)	Frías y Cabrera (2001)	Moropoulou et al. (2004)	Saikia et al. (2006)	Bakolas et al. (2006)
CSH	100-150	120	135	100	120	100-150	120-145
$C_2ASH_8$	150-220	-	-	150-200	180	150-220	180-200
$C_4AH_{13}$	-	150-280	175	200-250	265	220-310	-
CH	420-520	450	480	400-450	450	400-520	490-525
$CaCO_3$	-	-	740-765	-	750		720-760

Tabla 4.16. Resumen de los resultados obtenidos mediante ATD por diferentes autores.

Los resultados de los datos obtenidos mediante termogravimetría, se recogen en las Figuras 4.54-4.58.



Figuras 4.54 (izqda.) y 4.55 (dcha.). Resultados de termogravimetría de los residuos de la DSC para los lodos LPC1 y LPC2.



Figuras 4.56 (izqda.) y 4.57 (dcha.). Resultados de termogravimetría de los residuos de la DSC para los lodos LPC3 y LPC4.

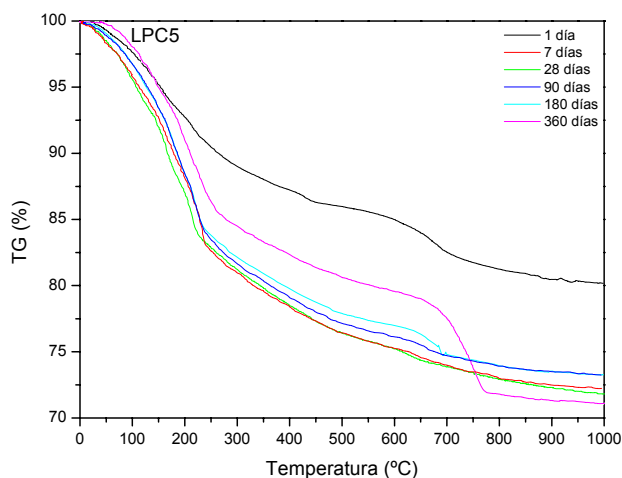


Figura 4.58. Resultados de termogravimetría de los residuos de la DSC para el lodo LPC5.

En todos los casos se obtiene una pérdida total de peso hasta los 1000°C, de aproximadamente 30%; sin embargo este valor incluye las pérdidas de peso correspondientes al carbonato, que no da información acerca de la cantidad de productos hidratados formados en cada caso, por lo que se tomará el valor de pérdida de peso correspondiente al agua total combinada químicamente, que es igual a la pérdida de peso producida desde los 100°C hasta 400°C (temperatura a la que se produce la deshidroxilación del hidróxido cálcico) (Bakolas et al., 2006).

Los resultados de pérdida de peso correspondientes al agua total combinada químicamente se representan en la Figura 4.59.

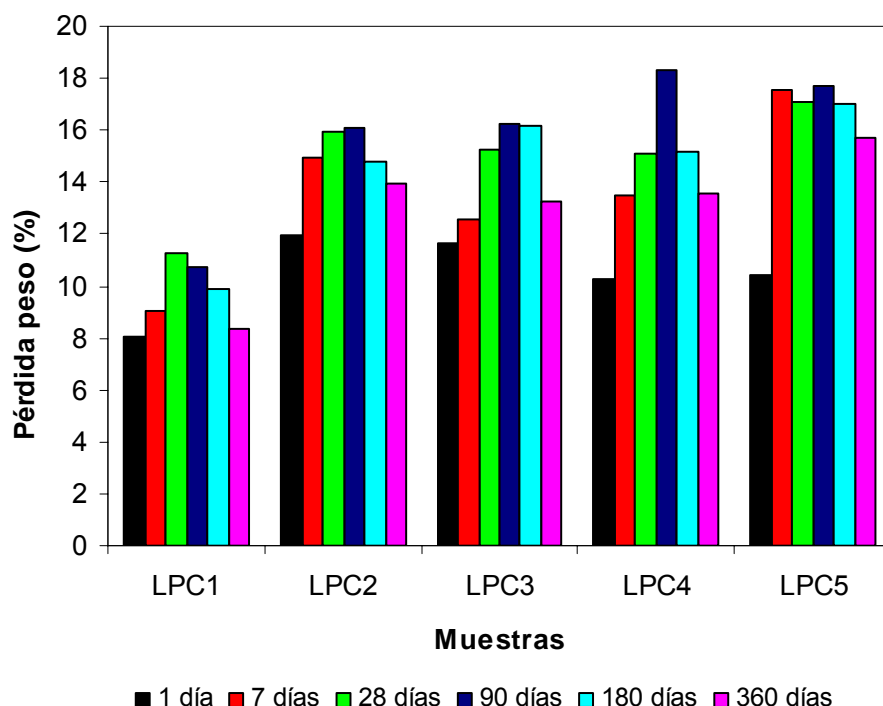


Figura 4.59. Resultados de pérdida de peso debida al agua total combinada químicamente, para los distintos lodos calcinados.

De estos resultados se puede deducir que se produce una mayor pérdida de peso debida al agua combinada químicamente, a medida que aumentan las condiciones de calcinación. El lodo que presenta la pérdida de peso más considerable, es el calcinado a 800°C durante 2 horas (LPC5), aunque este lodo era el que presentaba una actividad puzolánica más lenta, según los resultados obtenidos en el ensayo de disolución saturada de cal (apartado 4.3.1).

Para el lodo LPC1, la mayor cantidad de hidratos formados tiene lugar a los 28 días de reacción, de la misma forma que para el lodo LPC2. Sin embargo, en los lodos LPC3 y LPC4, este máximo se alcanza a los 90 días de reacción, resultados que están en concordancia con los obtenidos en el ensayo de disolución saturada de cal. No obstante, de nuevo en el caso del

LPC5, la edad a la que se alcanza la máxima pérdida de peso debida al agua combinada químicamente, 7 días, no coincide con el valor de alta actividad puzolánica, 360 días. Esto puede deberse a que, si bien el lodo LPC5, tarda más tiempo que el resto en conseguir fijar toda la cal disponible en el medio, forma hidratos que tienen más cantidad de moléculas de agua en su composición (sobre todo se forma de manera masiva la stratlingita ( $C_2ASH_8$ ), que contiene 8 moléculas de agua, como se comprueba en el apartado 4.3.2.1. DRX), mientras que en el resto de lodos calcinados se forma principalmente gel CSH (detectado mediante SEM/EDX, apartado 4.2.2.2).

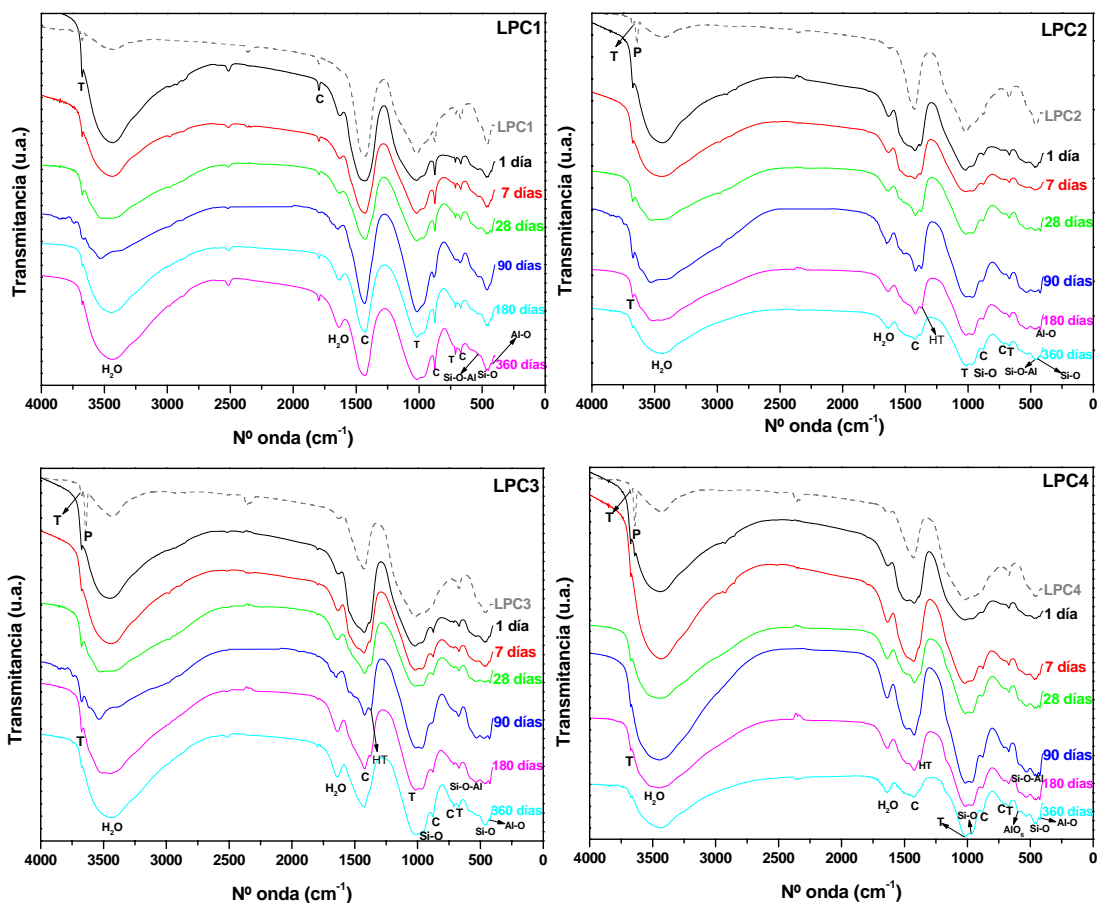
#### **4.3.2.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

Para finalizar la caracterización de los productos hidratados, se llevó a cabo el estudio de los residuos obtenidos durante la reacción puzolánica por la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, que confirma los grupos funcionales presentes en las nuevas fases formadas.

Los resultados obtenidos, además del espectro correspondiente de cada lodo calcinado, se representan en las Figuras 4.60-4.64.

Los espectros obtenidos para los residuos del ensayo de actividad puzolánica muestran, para todas las edades y lodos calcinados, las bandas correspondientes al agua ( $H_2O$ ), tanto de tensión en torno a  $3600\text{ cm}^{-1}$ , como de deformación, alrededor de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , mucho más pronunciadas que para los lodos calcinados antes de la reacción, lo que indica la formación de compuestos hidratados. En la banda ancha cercana a  $3600\text{ cm}^{-1}$ , se engloba el agua de hidratación correspondiente a los geles CSH, los aluminatos cálcicos hidratados y la stratlingita; además dentro de esta banda se solapan las vibraciones de los grupos  $OH^-$  estructurales y las vibraciones  $OH\cdots OH$  de los compuestos tipo hidrotalcita (Abelló i Cros, 2005).





Figuras 4.60 (arriba izqda.), 4.61 (arriba dcha.), 4.62 (abajo izqda.) y 4.63 (abajo dcha.). Espectros de FTIR de los residuos de la DSC de los lodos LPC1, LPC2, LPC3 y LPC4, respectivamente.

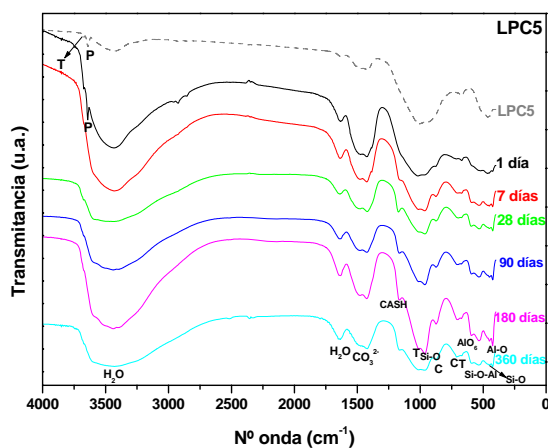


Figura 4.64. Espectros de FTIR de los residuos de la DSC del lodo calcinado LPC5.

Teniendo en cuenta únicamente las bandas generadas tras la reacción puzolánica, en el lodo LPC1 (Figura 4.60), se observa la formación de bandas aproximadamente a 530; 465; 450 y 425  $\text{cm}^{-1}$ . Por orden decreciente de número de onda estas bandas corresponden a la deformación del enlace Si-O-Al (Vázquez, 1976), que puede corresponder a geles CSH con aluminio en su estructura, o bien a estructuras tipo hidrotalcita o stratlingita, compuestos que poseen este tipo de enlace. La vibración que aparece en torno a 465  $\text{cm}^{-1}$  es característica del enlace Si-O, concretamente la vibración  $\nu_4$  y se encuentra desplazada de la correspondiente al metacaolín, que aparecía en el lodo inicial a 460  $\text{cm}^{-1}$ , lo que indica que este compuesto ha reaccionado originando otros productos, entre los que se encuentra el gel CSH, hecho confirmado por el resto de las técnicas de caracterización utilizadas en apartados anteriores. En cuanto a la banda a 450  $\text{cm}^{-1}$ , se debe a la vibración de tensión del enlace Si-O, que también puede corresponder, como en los casos anteriores, a los distintos compuestos hidratados (Mollah et al., 2000). Por último, la banda observada a 425  $\text{cm}^{-1}$  coincide con la vibración del enlace Al-O, del aluminio en unidades  $\text{AlO}_6$ , es decir, en coordinación octaédrica asociada a hidratos hexagonales (Trezza y Lavat, 2001), como en el caso del aluminato cálcico hidratado,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ , o la stratlingita,  $\text{C}_2\text{ASH}_8$ .

El lodo calcinado a 700°C durante 5 horas (LPC2, Figura 4.61) exhibe las mismas bandas que en el caso de LPC1, además de la aparición de dos bandas a 1375 y 968  $\text{cm}^{-1}$ , que se deben a la vibración  $\nu_3$  del grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  de los compuestos tipo hidrotalcita (HT) (Cavani et al., 1991) y la vibración  $\nu_3$  del grupo  $\text{SiO}_4$  del gel CSH (Vázquez, 1976).

En el lodo LPC3 (Figura 4.62) se identifican las mismas bandas que en el caso del lodo LPC2 formadas a consecuencia de la reacción puzolánica. Aparece, además, en torno a 711  $\text{cm}^{-1}$  una de las bandas correspondientes a la calcita, que no existía en el lodo LPC3 sin reaccionar. Esto se debe probablemente a la carbonatación de las muestras, que se produce durante el almacenaje de las mismas para su posterior análisis.

Cuando se analizan mediante FTIR los residuos de la reacción puzolánica obtenidos para el lodo LPC4 (Figura 4.63), se identifican como bandas de neoformación, las mismas que para el lodo LPC3, identificándose la

correspondiente a la calcita a  $711\text{ cm}^{-1}$ , debida a la carbonatación, junto a las vibraciones correspondientes a los silicatos cálcicos hidratados, aluminatos cálcicos hidratados, compuestos tipo hidrotalcita, etc. A 360 días se observa la presencia de una nueva banda de vibración situada a  $590\text{ cm}^{-1}$ , debida a la vibración de  $\text{AlO}_6$  en compuestos hexagonales, probablemente coincide con la presencia mayoritaria de stratlingita como producto de hidratación en estas condiciones de reacción.

La vibración observada a  $590\text{ cm}^{-1}$  se repite en el lodo LPC5 (Figura 4.64) a partir de 7 días, en todas las edades estudiadas, lo que confirma su identificación como stratlingita. En este lodo se aprecia, además de todas las bandas identificadas en los casos anteriores, una nueva vibración a  $1170\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la de los geles CASH (Hidalgo et al., 2007), es decir, geles CSH que incluyen en su estructura aluminio, hecho confirmado con los análisis de EDX que se mencionan en el apartado anterior.

De este modo se confirman los resultados obtenidos por las técnicas anteriores descritas en los apartados 4.3.2.1 a 4.3.2.3 (DRX, SEM/EDX, ATD/TG), mediante la identificación de los grupos funcionales de los distintos productos hidratados identificados previamente.

### 4.3.3. MODELIZACIÓN DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN

El estudio del modelo de la cinética de reacción se lleva a cabo con los datos de cal fijada durante la reacción puzolánica en el sistema lodo calcinado/cal. Una vez determinada la cal fijada en cada caso, se contó con la inestimable colaboración del experto en modelos cinéticos, el Dr. Villar de la Universidad de Las Villas, Santa Clara, Cuba, a través de un proyecto conjunto financiado por el CSIC (España) y el CITMA (Cuba), para la aplicación de un modelo cinético-difusivo con el objeto de modelizar y cuantificar los parámetros cinéticos de la reacción puzolánica. Este modelo fue desarrollado por Villar y colaboradores (Villar-Cociña et al., 2003) y aplicado en otros productos puzolánicos (Villar-Cociña et al., 2005; 2006; Frías et al., 2005; 2007; Frías y Villar-Cociña, 2007). Dicho modelo se basa en el núcleo menguante, o núcleo sin reaccionar, en el que los productos de reacción se van formando sobre la superficie de la partícula que reacciona, por lo que el núcleo de la partícula va disminuyendo.

El modelo cinético-difusivo obtenido se expresa en la ecuación 4.2. A este modelo se añade un factor de corrección debido a que en la reacción puzolánica de los lodos calcinados con el hidróxido cálcico, no se consume totalmente toda la concentración de  $\text{Ca(OH)}_2$  disponible. En este factor de corrección se tienen en cuenta tanto la concentración remanente después de la reacción, como  $n$ , un parámetro relacionado con la velocidad de decrecimiento del núcleo de la puzolana sin reaccionar.

$$C_t = \left( \frac{2.65259 \text{ Exp}(-3nt) [-1 + \text{Exp}(nt)] n}{D} + \frac{29.4732 \text{ Exp}(-nt)}{K} \right) + C_{\text{correc}} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Aplicando este modelo a los resultados experimentales obtenidos para los lodos calcinados se pueden cuantificar el parámetro  $n$ , y sobre todo,  $k$ , la constante de velocidad, recogidos en la tabla 4.17. Para el caso del lodo LPC5, no se obtienen resultados ya que se consiguen valores negativos a primeras edades, lo que imposibilita los cálculos.

A la vista de los valores se ratifican las propuestas obtenidas en el ensayo de disolución saturada de cal, es decir, el lodo calcinado a 700°C durante 2

horas (LPC1), es el que presenta mayor constante de velocidad de reacción, es decir, es capaz de reaccionar de una manera más rápida con el hidróxido cálcico.

Muestra	Parámetro n	Constante de velocidad de reacción K (h <sup>-1</sup> )
LPC1	$1,78 \cdot 10^{-2} \pm 0,14 \cdot 10^{-2}$	$2,66 \cdot 10^{-3} \pm 0,36 \cdot 10^{-3}$
LPC2	$1,79 \cdot 10^{-2} \pm 0,17 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-3} \pm 0,24 \cdot 10^{-3}$
LPC3	$2,00 \cdot 10^{-2} \pm 0,28 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-3} \pm 0,42 \cdot 10^{-3}$
LPC4	$1,84 \cdot 10^{-3} \pm 0,20 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-5} \pm 0,18 \cdot 10^{-5}$

Tabla 4.17. Valores de los coeficientes cinéticos calculados para los lodos calcinados.

La determinación de la constante de velocidad mediante este modelo representa un avance científico importante dentro del campo de la cinética de reacción, tan compleja y poco conocida en sistemas cementantes y, más concretamente, en el sistema lodo calcinado/cal abordado en esta Tesis Doctoral pionera a nivel mundial.

## **4.4. COMPORTAMIENTO DE LAS PASTAS DE CEMENTO CON ADICIÓN DE LOS NUEVOS MATERIALES PUZOLÁNICOS**

Una vez estudiado el comportamiento de los lodos calcinados en un sistema cal-puzolana-agua, el siguiente paso es el estudio del sistema más complejo cemento-puzolana-agua.

Este estudio se realiza en pastas de cemento. Las pastas se fabrican con cemento Pórtland tipo CEM I 42,5R, y una adición de los distintos lodos calcinados del 10% y el 20% en peso. La relación agua/mezcla en todos los casos es de 0,5.

Las probetas de pasta, una vez fabricadas, se curan a 1, 7, 28, 180 y 360 días. Después de cada periodo, dichas probetas se someten a diversos ensayos, como son, la rotura a compresión, el estudio de la microporosidad por porosimetría de mercurio y el estudio de los productos de hidratación mediante difracción de rayos X, análisis térmico diferencial, espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido (DRX, ATD/TG, FTIR, SEM/EDX) para la caracterización tanto mineralógica como morfológica de los compuestos hidratados formados.

#### 4.4.1. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN EN BASE CEMENTO

Para poder llevar a cabo el estudio de la influencia de las condiciones de activación y el porcentaje de adición al cemento Pórtland en las fases hidratadas (generadas tanto por la hidratación del cemento Pórtland, como por la reacción puzolánica), las probetas, realizadas con el 0%, 10% y 20% de sustitución, se someten a un proceso de curado, hasta un año de hidratación. Su preparación pasa por un proceso de molienda y tamizado en tamiz de luz inferior a 45  $\mu\text{m}$ . Con el polvo obtenido en esta manipulación se procede a estudiar las muestras con las técnicas empleadas durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral (DRX, ATD/TG, FTIR). En la preparación para microscopía electrónica de barrido, no se efectúa el proceso de molienda, sino que se estudian sobre una sección de cada probeta.

Los resultados obtenidos mediante estas técnicas se describen a continuación:

##### 4.4.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los difractogramas obtenidos tanto para el cemento patrón anhidro, como para las pastas de cemento patrón hidratadas a las distintas edades, se recopilan en la Figura 4.65.

Las reflexiones detectadas en el cemento patrón anhidro se corresponden con la alita (A, silicato tricálcico,  $\text{C}_3\text{S}$ ), la belita (B, silicato dicálcico,  $\text{C}_2\text{S}$ ), el aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) y la fase ferrítica (F,  $\text{C}_4\text{AF}$ ). Los picos de reflexión de estos compuestos aparecen a los ángulos  $2\theta$ :

- Alita: 14,88°; 21,76°; 22,92°; 25,39°; 29,36°; 30,00°; 30,98°; 32,11°; 32,52°; 33,20°; 34,28°; 36,64°; 38,64°; 41,18°; 41,52°; 45,68°; 46,77°; 49,75°; 51,61°; 56,32°; 59,77°.
- Belita: 26,76°; 32,11°; 32,52°; 37,32°; 39,41°; 41,52°; 43,09°; 45,68°; 54,09°; 56,32°.

- Aluminato tricálcico: 30,00°; 33,20°; 46,77°; 47,72°; 59,34°.
- Fase ferrítica: 12,08°; 32,11°; 33,90°; 44,14°; 49,75°; 50,72°.

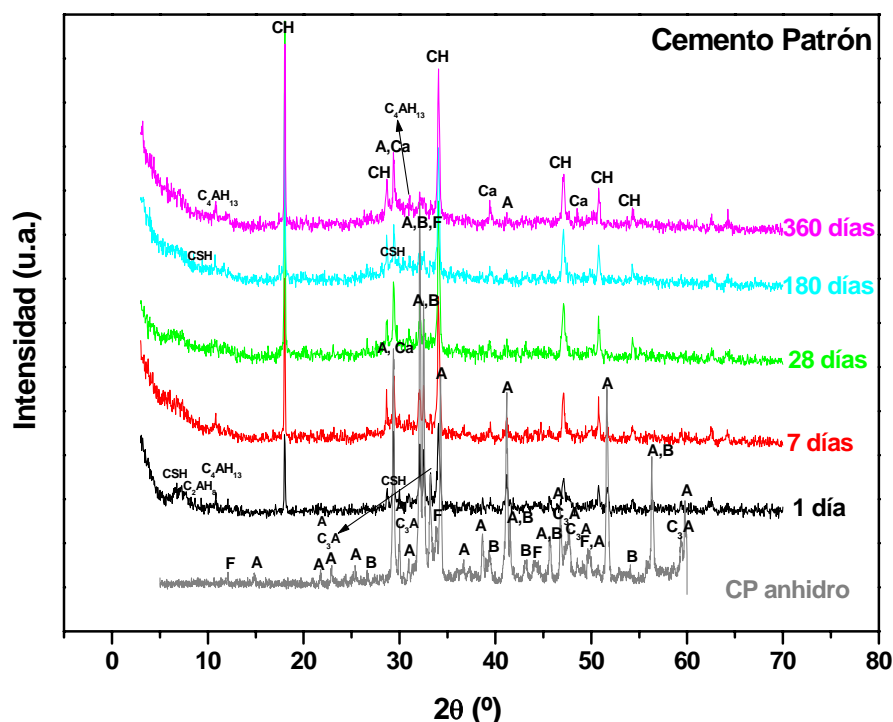


Figura 4.65. Difractogramas en polvo desorientado de las probetas de cemento patrón a lo largo del tiempo de curado.

La alita (A), componente mayoritario en el cemento patrón anhidro, se mantiene a lo largo de todas las edades de curado, aunque va disminuyendo su intensidad, como se refleja en la tabla 4.18, donde aparece la semicuantificación de los compuestos cristalinos mediante los poderes reflectantes.

Debido a la hidratación de los constituyentes del cemento, principalmente  $C_3S$  y  $C_2S$ , se genera portlandita ( $CH$ ,  $Ca(OH)_2$ ) a todas las edades estudiadas, con picos de difracción a  $2\theta = 18,08^\circ$ ;  $28,68^\circ$ ;  $34,19^\circ$ ;  $47,30^\circ$ ;  $50,97^\circ$ ;  $54,58^\circ$ . La portlandita incrementa su concentración a lo largo del tiempo (Tabla 4.18), aunque se produce una disminución a 360 días, debida a su proceso de carbonatación con el  $CO_2$  ambiental, probablemente por su manipulación y almacenamiento prolongado. De esta forma se genera calcita (Ca) responsable de las reflexiones a  $29,45^\circ$ ;  $39,49^\circ$ ;  $43,25^\circ$ ;  $47,57^\circ$ ;  $48,65^\circ$ .



La hidratación del aluminato tricálcico presente en el cemento, da lugar a aluminatos cálcicos hidratados,  $C_4AH_{13}$ , con reflexiones  $2\theta = 10,82^\circ$ ;  $31,03^\circ$ ; y  $C_2AH_8$ , con picos a  $8,26^\circ$ ;  $31,14^\circ$ .

CP	1 día	7 días	28 días	180 días	360 días
Alita	19	14	8	6	4
Portlandita	37	49	47	65	49
$C_4AH_{13}$	5	7	trazas	5	9
$C_2AH_8$	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas
Hidrotalcitas	-	-	-	-	-
Calcita	40	30	45	24	38

Tabla 4.18. Composición mineralógica semicuantitativa de las pastas de cemento patrón.

En las Figuras 4.66 y 4.67 se representan los difractogramas de las pastas de cemento que contienen la adición de LPC1 (700°C, 2 horas), en un 10% y 20%, con el tiempo de curado. También se incluye el difractograma del cemento patrón anhidro a modo de comparación.

La adición del lodo calcinado LPC1 desarrolla en las pastas la aparición de los mismos productos cristalinos, es decir, alita, portlandita, calcita y  $C_4AH_{13}$ . Sin embargo, no se detecta, con esta adición, la presencia del aluminato dicálcico ( $C_2AH_8$ ). Para ambos porcentajes de adición se identifica una nueva fase cristalina irreconocible durante la hidratación del cemento patrón: se trata de compuestos tipo hidrotalcita (HT), que ya fueron identificados en el sistema lodo calcinado/cal (apartado 4.3.2.1). Estos compuestos muestran registros en torno a  $12^\circ$ , que con el transcurso del tiempo de hidratación se desplazan a ángulos menores, alrededor de  $11^\circ$ . Los geles CSH se perciben por las reflexiones a  $7,07^\circ$ ;  $9,02^\circ$ ;  $29,06^\circ$ ;  $31,93^\circ$  y  $49,78^\circ$ , y como en el caso de las pastas de cemento patrón, dichas reflexiones son poco intensas, por lo que su cuantificación es rechazada al debido al método empleado.

En cuanto a la influencia del porcentaje de adición, las diferencias se encuentran en las concentraciones de las fases hidratadas presentes (Tablas 4.19 y 4.20). Respecto a la portlandita, ambas adiciones dan lugar a una reducción de su concentración, que es más acusada cuando aumenta el tanto por ciento adicionado, ya que crece el consumo de dicha portlandita

durante la reacción puzolánica; este efecto se suma al proceso de dilución de las fases presentes en el cemento debido a una mayor adición de lodo y así se minimiza la formación de portlandita. Tanto la concentración de  $C_4AH_{13}$  como de HT, aumenta ligeramente al elevarse el porcentaje adicionado. De nuevo este hecho puede achacarse a la mayor formación de fases hidratadas generadas como consecuencia de la reacción puzolánica.

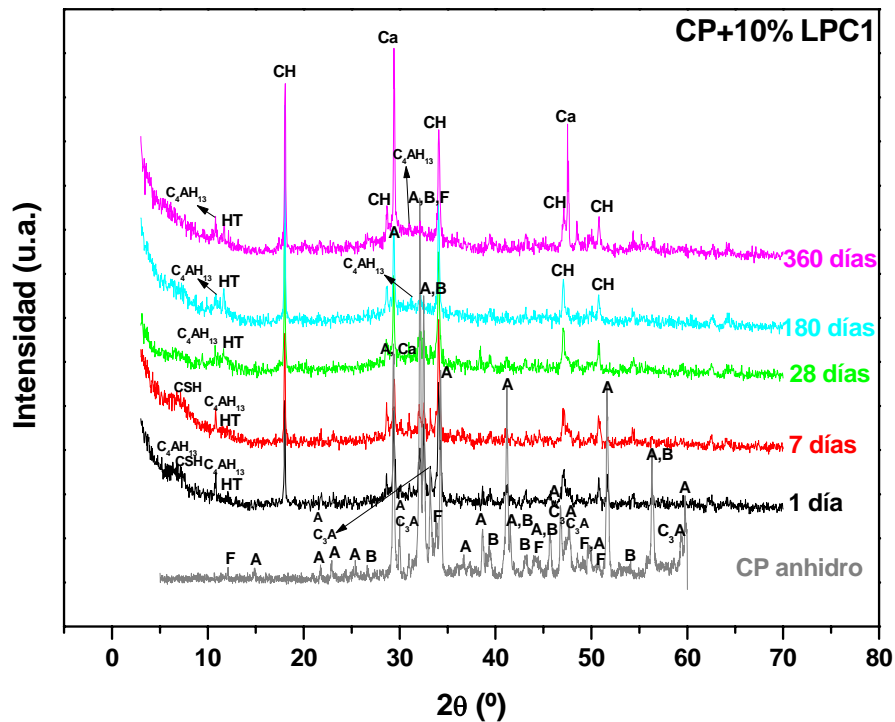


Figura 4.66. Difractogramas en polvo desorientado de las probetas de cemento patrón con una adición del 10% de LPC1 a lo largo del tiempo de hidratación.

CP+10% LPC1	1 día	7 días	28 días	180 días	360 días
Alita	21	10	9	4	1
Portlandita	38	37	41	32	27
$C_4AH_{13}$	6	13	5	7	8
$C_2AH_8$	-	-	-	-	-
Hidrotalcitas	2	trazas	19	15	9
Calcita	33	41	27	41	55

Tabla 4.19. Composición mineralógica semicuantitativa de las pastas de cemento patrón con la adición del 10% de LPC1.

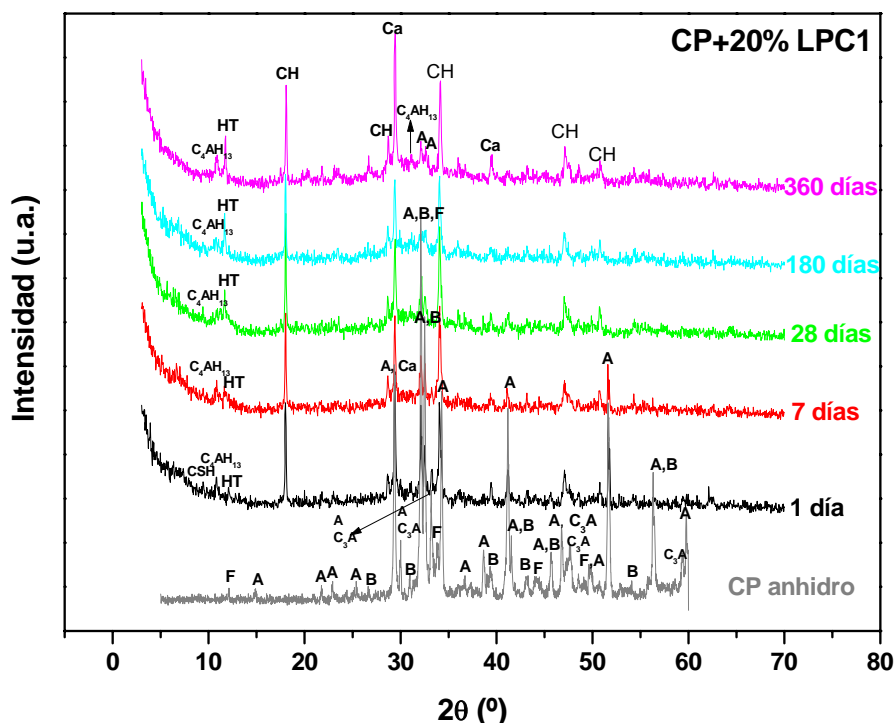


Figura 4.67. Difractogramas en polvo desorientado de las probetas de CP+20% de LPC1 a lo largo del tiempo de curado.

CP+20% LPC1	1 día	7 días	28 días	180 días	360 días
Alita	14	10	10	7	4
Portlandita	28	32	34	24	24
$C_4AH_{13}$	16	8	9	6	10
$C_2AH_8$	-	-	-	-	-
Hidrotalcitas	7	25	14	27	14
Calcita	35	26	33	36	48

Tabla 4.20. Composición mineralógica semicuantitativa de las pastas de cemento patrón con la adición del 20% de LPC1.

Los difractogramas para las pastas que contienen un 10% y un 20% de lodo calcinado a 700°C durante 5 horas (LPC2) se proporcionan en las Figura 4.68 y 4.69. La adición de este lodo calcinado no supone una diferencia en los compuestos cristalinos que se detectan a las distintas edades, respecto a la adición del lodo LPC1. La única diferencia apreciable se reconoce en las primeras edades, donde se identifican aluminatos dicálcicos  $C_2AH_8$  y tetracálcicos,  $C_4AH_{13}$ , mientras que a partir de 28 días, sólo se detecta

$C_4AH_{13}$ , lo que lleva a pensar que este aluminato dicálcico es una fase intermedia que evoluciona a tetracálcico, en etapas posteriores.

Las concentraciones de los materiales reconocidos (Tablas 4.21 y 4.22) siguen la misma tendencia que en el caso anterior, mostrando una mayor abundancia de compuestos tipo hidrotalcita y  $C_4AH_{13}$  cuando el porcentaje se eleva al 20%, y una disminución de la cantidad de portlandita con dicho aumento. En cuanto al  $C_2AH_8$ , su concentración es más alta con el 10% de adición, al contrario que sucede con el otro aluminato presente.

CP+10% LPC2	1 día	7 días	28 días	180 días	360 días
Alita	16	16	8	2	2
Portlandita	32	43	41	51	50
$C_4AH_{13}$	11	10	13	6	5
$C_2AH_8$	2	1	-	-	-
Hidrotalcitas	3	trazas	8	24	8
Calcita	36	30	29	17	35

Tabla 4.21. Composición mineralógica semicuantitativa de las pastas de cemento patrón con la adición del 10% de LPC2.

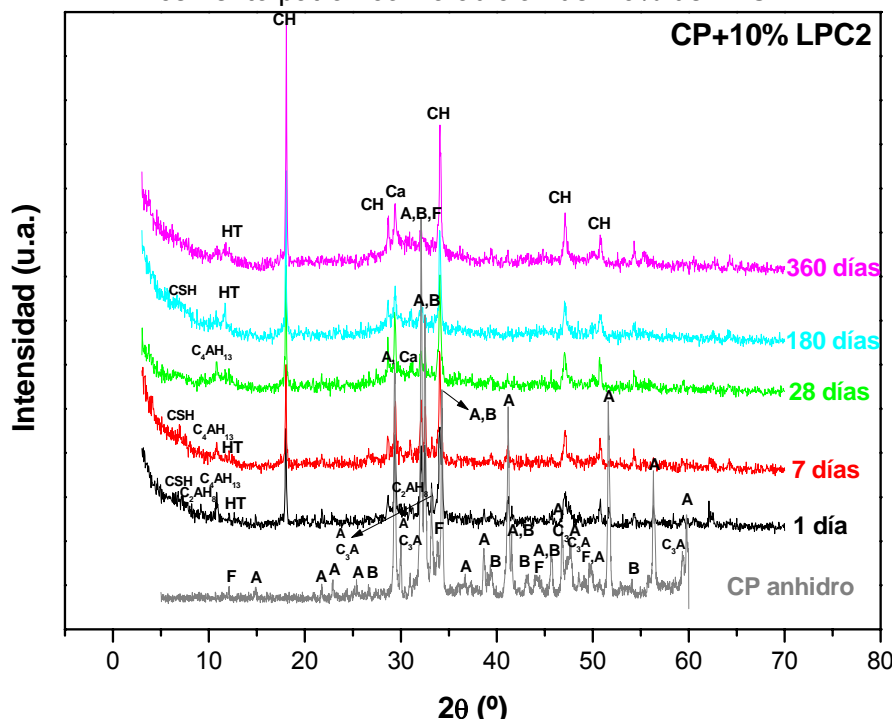


Figura 4.68. Difractogramas de las probetas de CP+10% de LPC2 a lo largo del tiempo de curado.

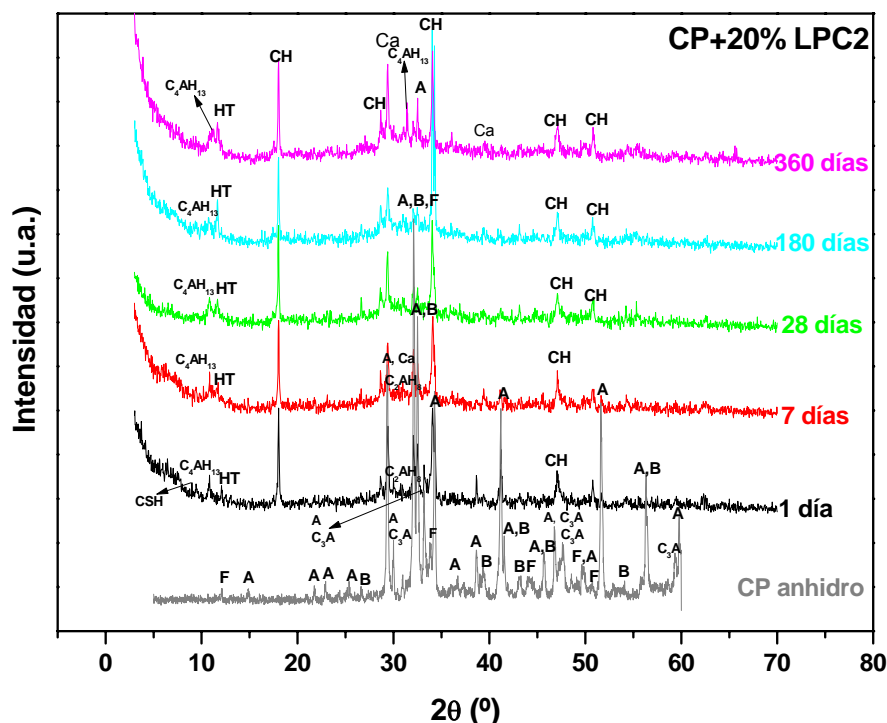


Figura 4.69. Difractogramas de las probetas de CP+20% LPC2 a lo largo del tiempo de curado.

CP+20% LPC2	1 día	7 días	28 días	180 días	360 días
Alita	22	13	10	8	2
Portlandita	20	29	27	30	31
$C_4AH_{13}$	10	13	20	8	15
$C_2AH_8$	trazas	trazas	0	0	0
Hidrotalcitas	6	12	17	27	18
Calcita	41	32	26	28	35

Tabla 4.22. Composición mineralógica semicuantitativa de las pastas de cemento patrón con la adición del 20% de LPC2.

Seguidamente se trata el estudio mediante difracción de rayos X de las pastas que contienen LPC3 (750°C, 2 horas), con la adición del 10% y el 20% (Figuras 4.70 y 4.71). Al compararlas con las condiciones de activación anteriores, se pone de manifiesto la imposibilidad de detectar el aluminato dicálcico hidratado ( $C_2AH_8$ ).

Para ambas adiciones la concentración de compuestos tipo hidrotalcita (Tablas 4.23 y 4.24) alcanza su máximo a los 28 días, edad que coincide con la mayor actividad puzolánica del lodo calcinado que se está estudiando.

CP+10% LPC3	1 día	7 días	28 días	180 días	360 días
Alita	33	26	1	6	2
Portlandita	26	31	42	29	35
$C_4AH_{13}$	8	13	22	28	30
$C_2AH_8$	-	-	-	-	-
Hidrotalcitas	2	3	15	15	11
Calcita	30	27	19	21	22

Tabla 4.23. Composición mineralógica semicuantitativa de las pastas de cemento patrón con la adición del 10% de LPC3.

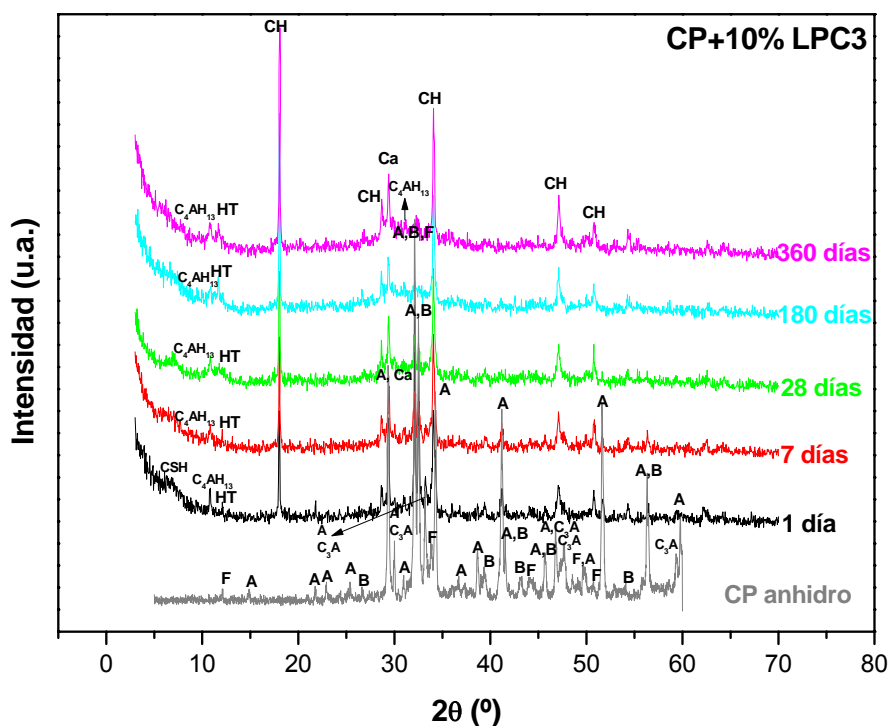


Figura 4.70. Difractogramas en polvo desorientado de las probetas de cemento patrón con una adición del 10% de LPC3 a lo largo del tiempo de curado.

CP+20% LPC3	1 día	7 días	28 días	180 días	360 días
Alita	18	17	9	9	2
Portlandita	14	24	30	30	26
$C_4AH_{13}$	20	19	11	23	24
$C_2AH_8$	-	-	-	-	-
Hidrotalcitas	9	16	28	22	22
Calcita	39	24	21	17	26

Tabla 4.24. Composición mineralógica semicuantitativa de las pastas de cemento patrón con la adición del 20% de LPC3.

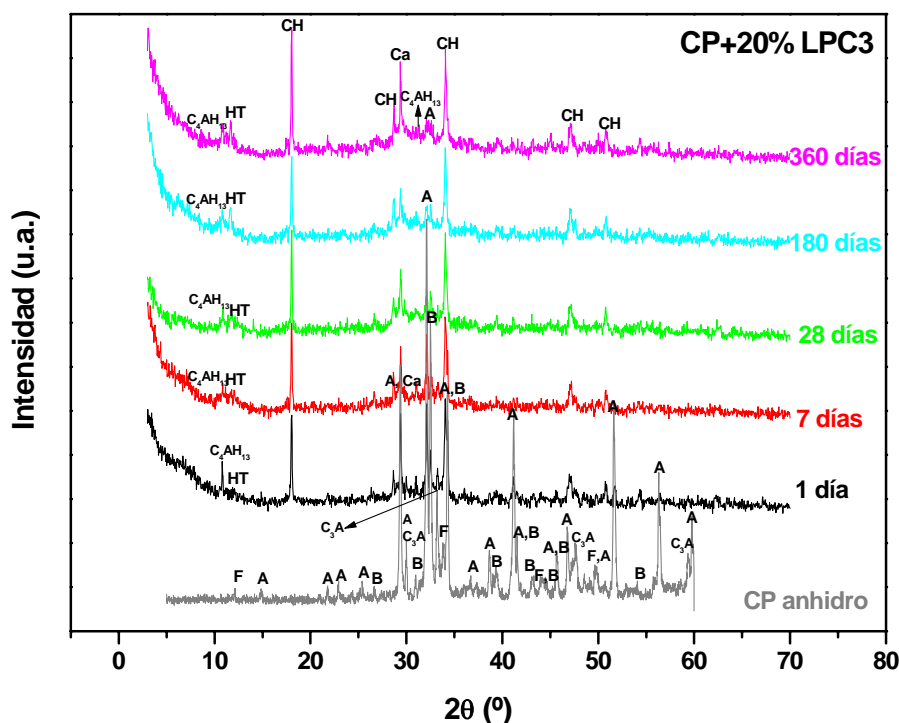


Figura 4.71. Difractogramas en polvo desorientado de las probetas de cemento patrón con una adición del 20% de LPC3 a lo largo del tiempo de curado.

Las Figuras 4.72 y 4.73 recogen los distintos difractogramas de las probetas de cemento patrón con adición del 10% y 20% de lodo calcinado a 750°C durante 5 horas, respectivamente. Las reflexiones tanto de alita (A), calcita (Ca), portlandita (CH), como aluminato tetracálcico hidratado ( $C_4AH_{13}$ ), siguen siendo una constante que se repite a todas las edades, prescindiendo

del tipo de adición. Las reflexiones de los geles CSH se observan, principalmente, a primeras edades de reacción, en ángulos 7,07°; 29,06°; 31,93° y 49,78°.

En el estudio de los resultados de la adición del 20% de este lodo, además de disminuir la concentración de CH respecto a la relativa al 10% (Tablas 4.25 y 4.26), se ve favorecida la formación de los dos tipos de aluminatos cálcicos hidratados: el tetracálcico,  $C_4AH_{13}$ , y el dicálcico,  $C_2AH_8$ , este último no detectable en el supuesto del 10% adicionado. En cuanto a los compuestos tipo hidrotalcita no se aprecia una diferencia clara entre las concentraciones encontradas para ambas adiciones.

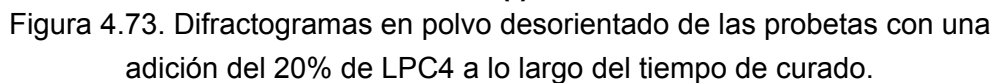
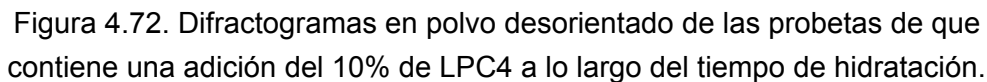
CP+10% LPC4	1 día	7 días	28 días	180 días	360 días
Alita	36	11	15	5	3
Portlandita	33	46	46	47	48
$C_4AH_{13}$	6	9	15	17	14
$C_2AH_8$	-	-	-	-	-
Hidrotalcitas	0	13	6	19	9
Calcita	26	21	18	12	26

Tabla 4.25. Composición mineralógica semicuantitativa de las pastas de cemento patrón con la adición del 10% de LPC4.

CP+20% LPC4	1 día	7 días	28 días	180 días	360 días
Alita	17	25	15	11	4
Portlandita	25	28	37	29	20
$C_4AH_{13}$	25	18	23	21	34
$C_2AH_8$	trazas	trazas	-	-	-
Hidrotalcitas	4	6	11	16	4
Calcita	29	24	13	24	37

Tabla 4.26. Composición mineralógica semicuantitativa de las pastas de cemento patrón con la adición del 20% de LPC4.





Los difractogramas obtenidos para las probetas realizadas con la adición de un 10% y un 20% de lodo calcinado a 800°C durante 2 horas, respectivamente se muestran en las Figuras 4.74 y 4.75. La adición del lodo calcinado a la mayor temperatura permite detectar las reflexiones de aluminatos dicálcicos hidratados, a 1 y 7 días. Más tarde, y hasta que se cumple 1 año de reacción, sólo es reconocible el aluminato tetracálcico, con reflexiones a  $10,83^\circ$  y  $31,03^\circ$ , y con mayores concentraciones a 28 y 180 días (Tablas 4.27 y 4.28).

Los compuestos tipo hidrotalcita no están muy bien dibujados, sobre todo con la adición del 10% de LPC5. Por su parte con la adición del 20% de LPC5, no se identifican los geles CSH mediante la técnica de difracción de rayos X.

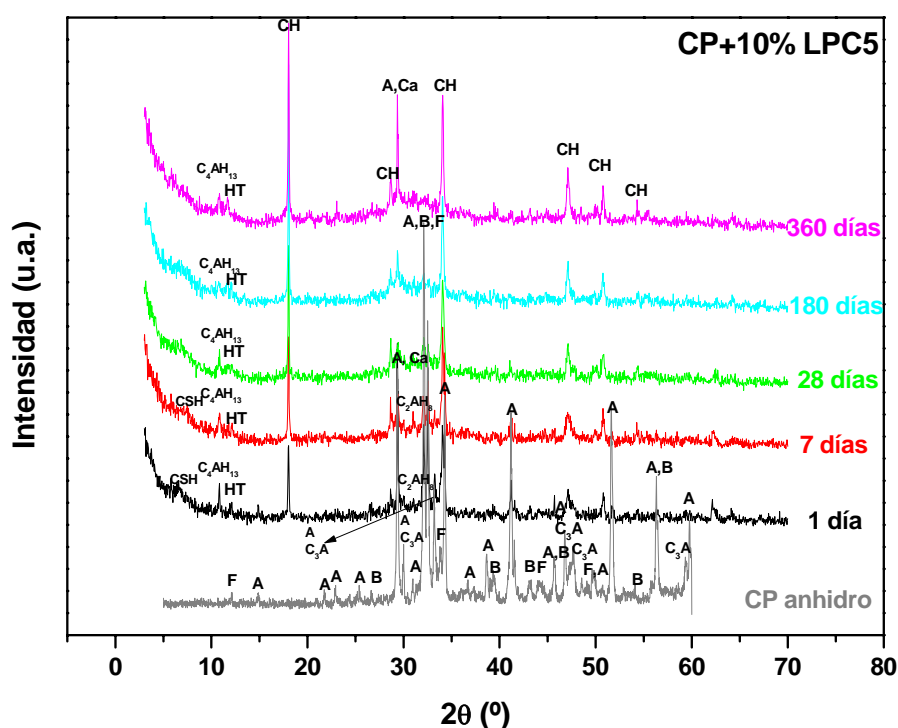


Figura 4.74. Difractogramas en polvo desorientado de las probetas de que contiene una adición del 10% de LPC5 a lo largo del tiempo de hidratación.

CP+10% LPC5	1 día	7 días	28 días	180 días	360 días
Alita	27	19	21	3	2
Portlandita	22	34	39	47	32
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	6	15	20	25	17
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	trazas	trazas	-	-	-
Hidrotalcitas	6	10	7	9	10
Calcita	38	21	13	16	40

Tabla 4.27. Composición mineralógica semicuantitativa de las pastas de cemento patrón con la adición del 10% de LPC5.

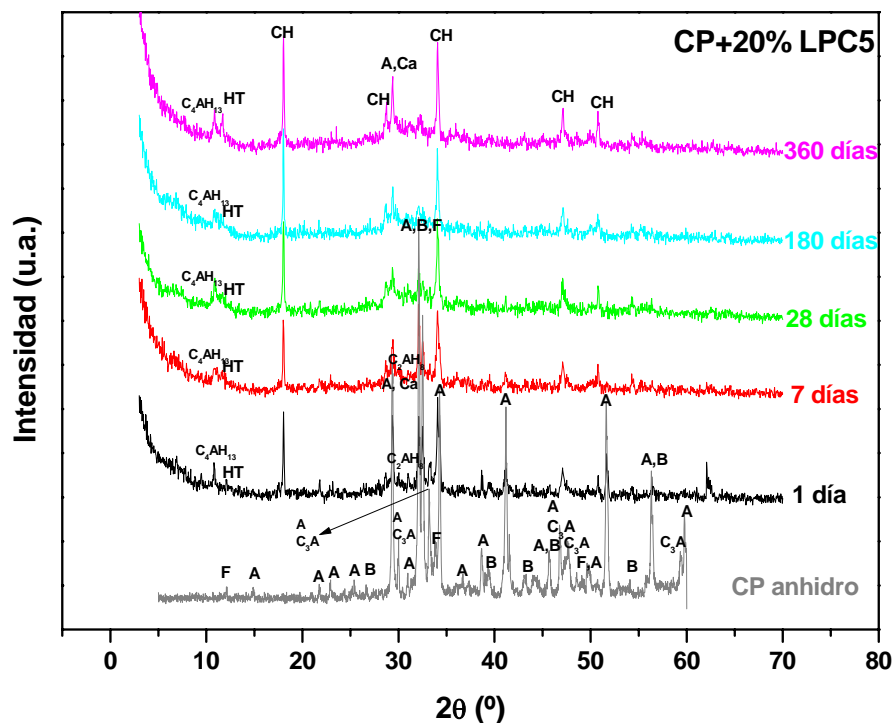


Figura 4.75. Difractogramas en polvo desorientado de las probetas con una adición del 20% de LPC5 a lo largo del tiempo de curado.

CP+20% LPC5	1 día	7 días	28 días	180 días	360 días
Alita	15	30	16	7	4
Portlandita	32	18	29	26	29
$C_4AH_{13}$	11	11	27	13	20
$C_2AH_8$	trazas	trazas	-	-	-
Hidrotalcitas	7	9	12	17	19
Calcita	35	32	15	37	28

Tabla 4.28. Composición mineralógica semicuantitativa de las pastas de cemento patrón con la adición del 20% de LPC5.

Como conclusión a los resultados obtenidos por esta técnica se puede decir que los productos de reacción son la portlandita (CH), la calcita (Ca), producida como consecuencia de la carbonatación por el  $CO_2$  atmosférico de la portlandita, geles CSH, aluminatos cálcicos hidratados ( $C_4AH_{13}$  y  $C_2AH_8$ ), y compuestos tipo hidrotalcita. Estos compuestos son muy similares a los sintetizados para el sistema lodo calcinado/cal. Sin embargo en el caso de estos sistemas lodo calcinado/cemento, no se detecta la stratlingita como componente mineralógico, probablemente debido a que la matriz cementante interfiere en el grado de cristalización. Estos resultados coinciden con los datos experimentales obtenidos por Frías y col. (Frías y Cabrera, 2001) en sistemas MK/cemento, donde se mostraba la formación de stratlingita, aunque este compuesto era detectado sólo mediante la técnica de ATD.

En cuanto a la influencia de las condiciones de calcinación en la obtención de los distintos productos de reacción, no parece tener una influencia clara, ya que en todos los casos se obtienen prácticamente los mismos componentes mineralógicos.

La variación en el porcentaje de adición permite comentar que la mezcla en la que participa el 20% de lodo favorece la formación de aluminatos tetracálcicos hidratados, así como la disminución de la cantidad de portlandita, debido a que se ve más favorecida la reacción puzolánica, ya que existe en el sistema reactivo mayor cantidad de lodo calcinado, que actúa como puzolana.

#### 4.4.1.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ANÁLISIS POR ENERGÍAS DISPERSIVAS (SEM/EDX)

Mediante el uso de estas técnicas combinadas se puede obtener información sobre la morfología, textura y composición química de los compuestos que se han formado durante la hidratación del cemento, tanto cuando se encuentra mezclado únicamente con agua, como cuando se le adicionan cantidades variables de lodos calcinados a distintas temperaturas y tiempos de permanencia en el horno. Las micrografías que se obtuvieron se recopilan en el anexo I.4.

De la misma forma que para el estudio del sistema lodo calcinado/cal, los resultados que se presentan de análisis por energías dispersivas, proceden de una media de 20 medidas. Las tablas con los resultados se recogen en el anexo II.4.

##### 4.4.1.2.1. Cemento patrón

El estudio morfológico del cemento patrón hidratado durante 1 día de reacción da lugar a la observación de láminas de portlandita, de contorno hexagonal. Se reconoce también alita que se presenta en forma de fibras alargadas y geles CSH constituidos en haces de fibras (Figuras 4.76a y 4.76b).

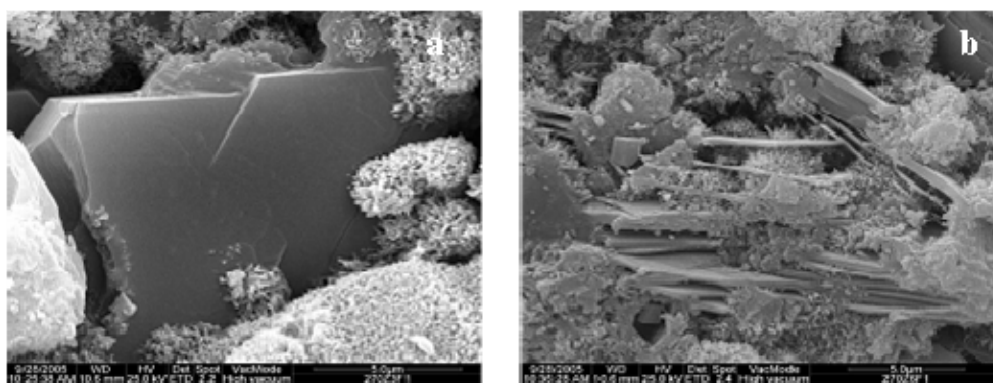


Figura 4.76.a) Láminas de portlandita y geles. b) Portlandita, alita y geles, aspecto general.

A los 7 días los materiales son los mismos que en un día de reacción: alita (Anexos I.4.5 y I.4.6), portlandita y geles CSH (Anexos I.4.7 y I.4.8) y la situación se repite a los 28 días: portlandita (Anexos I.4.9 y I.4.10), alita (Anexo I.4.11) y geles CSH (Anexo I.4.12).

En las dos edades siguientes: 180 días y 360 días se reitera la presencia de los mismos materiales: portlandita (Anexos I.4.13 y I.4.17), geles CSH (Anexos I.4.13, I.4.14, I.4.17 y I.4.18) y alita. El aspecto general del cemento patrón ha sufrido una transformación presentándose como un agregado masivo de portlandita y cristales equidimensionales de alita, de composición predominantemente cálcica (Anexos I.4.15 y I.4.16).

Los microanálisis realizados a lo largo todos los tiempos de curado para las pastas de cemento patrón se reúnen en los anexos II.4.1-II.4.5.

#### 4.4.1.2.2. Cemento patrón con la adición de LPC1 (700°C, 2 horas)

A continuación se analizan los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido y análisis por energías dispersivas, para las probetas de pasta de cemento fabricadas con 10% y 20% de lodo calcinado a 700°C durante 2 horas (LPC1), respectivamente.

#### **Adición del 10% de LPC1 (CP+10% LPC1)**

Analizando los tiempos de reacción se puede decir que a 1 día la alita está cristalizada en láminas que se imbrican constituyendo una masa compacta, además de portlandita. Por su parte los geles CSH utilizan a la alita como sustrato y se disponen constituyendo agregados de fibras cortas (Anexos I.4.21 y I.4.22).

Después de 7 días de curado permanece alita (Anexos I.4.23 y I.4.24) y geles (Anexo I.4.24), con una cristalización de portlandita rellenando los huecos que dejan los compuestos anteriores (Anexos I.4.23, I.4.24 y I.4.25) y entre los agregados; además se identifican compuestos tipo hidrotalcita de aspecto laminar, en cuya composición destaca la presencia de magnesio (Figura 4.77).

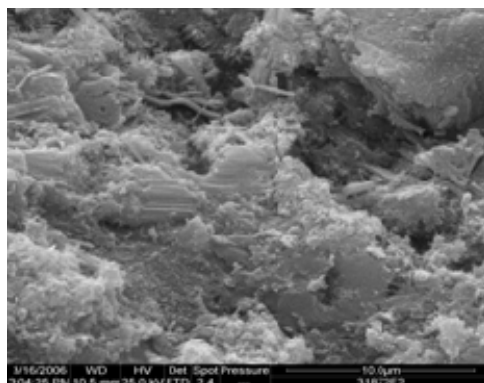


Figura 4.77. Hidrotalcita laminar y agregados.

Cuando se han cumplido 28 días de hidratación se reconocen los materiales antes descritos (Anexo I.4.27) junto a láminas de aluminatos cálcicos con relaciones  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ligeramente superiores a 3,5 (Figura 4.78).

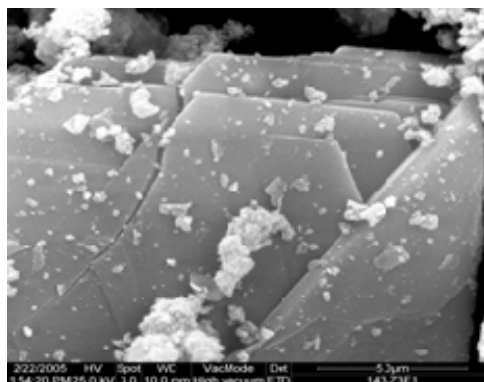


Figura 4.78. Láminas de aluminato.

Tras 180 días de reacción continúa la presencia de alita, portlandita (CH) (Anexos I.4.29 y I.4.30), geles CSH (Anexos I.4.31 y I.4.32), compuestos tipo hidrotalcita (HT) (Anexos I.4.31 y I.4.32) y además de los aluminatos caracterizados por su aspecto laminar, semejantes a los descritos anteriormente, con relaciones  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  superiores a 3,5, se reconocen otros de aspecto fibroso con ratios  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  superiores a 5 (Figuras 4.79a y 4.79b).

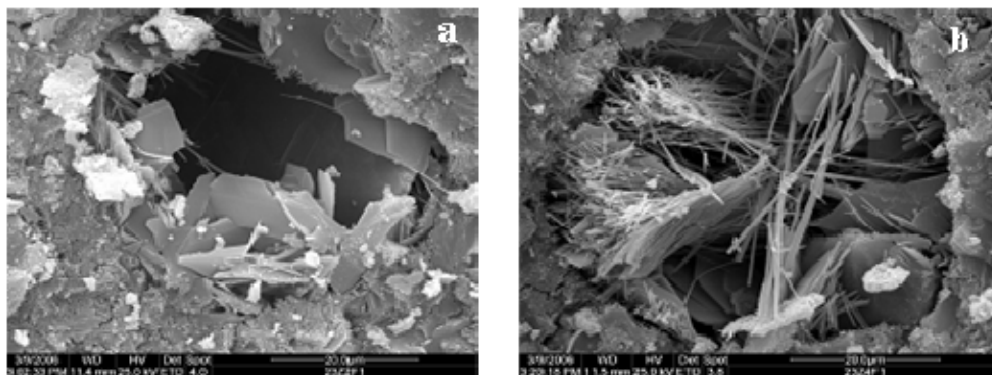


Figura 4.79. a) Aluminatos laminares y fibrosos. b) Detalle de láminas y fibras de aluminatos.

Finalmente, a la edad más larga de curado, es decir, 360 días, hay alita (Anexo I.4.36), hidróxido de calcio (portlandita) (Anexos I.4.35 y I.4.36), silicatos tipo hidrotalcita en los que no se detecta magnesio (Anexo I.4.37) y geles CSH que se aglutinan formando agregados redondeados masivos (Anexo I.4.37).

Los análisis mediante EDX que corresponden a esta adición (10% LPC1) a lo largo del tiempo de curado de las pastas se proporcionan en los anexos II.4.6-II.4.10.

#### **Adición del 20% de LPC1 (CP+20% LPC1)**

Cuando se realiza la adición del 20% de lodo calcinado a 700°C durante 2 horas, a 1 día de reacción, igual que en la adición del 10%, aparecen alita y portlandita (Anexos I.4.38 y I.4.39). No obstante, se identifican silicoaluminatos cálcicos laminares, tipo hidrotalcita, con magnesio en su composición que organizan a las fibras de geles CSH también reconocidas (Figura 4.80a y 4.80b).



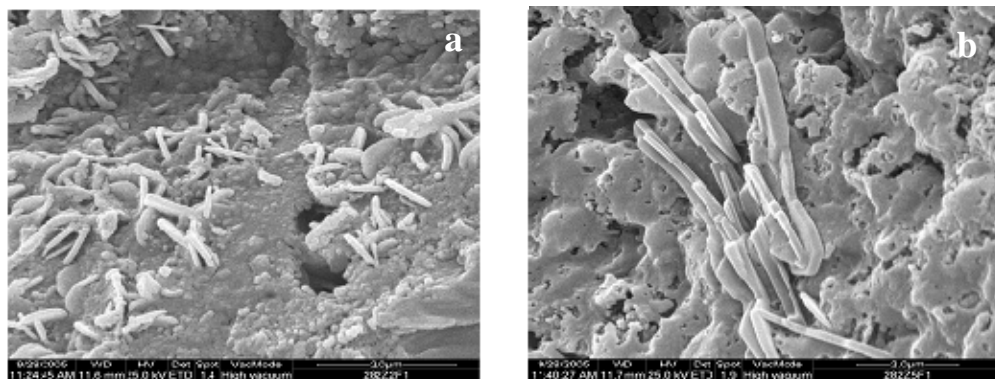


Figura 4.80.a) Hidrotalcita laminar y agregado de geles. b) Hidrotalcita laminar y fibras de geles, detalle.

Tras 7 días de curado se identifica alita (Anexo I.4.42), hidróxido de calcio (CH) (Anexo I.4.43), compuestos tipo hidrotalcita (Anexo I.4.42) y láminas hexagonales de aluminatos tetracálcicos hidratados (Anexo I.4.43). La misma situación se repite a los 28 días con alita (Anexos I.4.44 y I.4.45), portlandita (Anexo I.4.44) y aluminatos tetracálcicos (Anexos I.4.46 y I.4.47) y a los 180 días (aluminatos cálcicos hidratados: Anexo I.4.48; alita: Anexos I.4.49 y I.4.51 y estructuras tipo hidrotalcita: Anexos I.4.50 y I.4.51).

Por último, a 360 días, permanecen los aluminatos tetracálcicos hidratados (Anexo I.4.52), los geles CSH (Anexo I.4.52), la alita (Anexo I.4.53) y los silicoaluminatos de calcio correspondientes a estructuras tipo hidrotalcita (Anexo I.4.54).

Todos los microanálisis realizados a lo largo todos los tiempos de curado para las pastas de cemento patrón con la adición del 20% de LPC1, se recopilan en los anexos II.4.11-II.4.15.

#### 4.4.1.2.3. Cemento patrón con la adición de LPC2 (700°C, 5 horas)

A continuación se describen las pastas que contienen la adición del lodo calcinado a 700°C durante 5 horas (LPC2), tanto al 10% como al 20% en peso de dicho lodo.

##### Adición del 10% de LPC2

La alita laminar es de nuevo uno de los materiales de fácil identificación en la matriz rodeándose de agregados de geles CSH (Figura 4.81a). Los agregados de geles se disponen como haces de fibras cortas (Figuras 4.81a y 4.81b), detectándose también silicoaluminatos cálcicos hidratados, tipo hidrotalcita (Figura 4.81b).

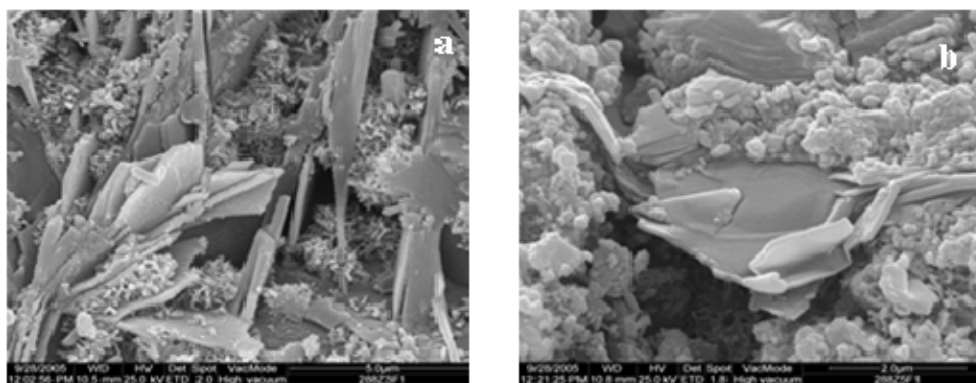


Figura 4.81.a) Agregados de geles y láminas de alita. b) Láminas de hidrotalcita y geles.

Después de 7 días, se siguen distinguiendo geles CSH que contienen pequeñas concentraciones de aluminio en su composición (Anexos I.4.59 y I.4.60); hidrotalcitas (HT), con magnesio, se observan desperdigadas sobre los agregados (Anexo I.4.61); alita (Anexo I.4.61); aluminatos laminares (Anexo I.4.62) y por último, el hidróxido de calcio (portlandita, CH) (Anexos I.4.59, I.4.60 y I.4.62).

Los resultados de los análisis mediante EDX, así como las micrografías obtenidas para la edad de 28 días de curado, no se tendrán en cuenta, ya que como se aprecia en los anexos I.4.63 y I.4.64, la muestra presenta un

proceso de carbonatación superficial generalizada, y solo se observan cristales romboédricos de calcita, lo que impiden tanto el estudio de la morfología de esta muestra, como su análisis mediante energías dispersivas de rayos X.

Una vez llegados cumplidos los 180 días de curado permanecen los compuestos tipo hidrotalcita (HT) diseminados por la superficie (Anexo I.4.66), el hidróxido de calcio (CH) (Anexos I.4.65 y I.4.67), la alita (Anexo I.4.67) y los geles CSH (Anexo I.4.68).

Finalizado el tiempo de curado, 360 días, continúa la monotonía de los compuestos descritos: hidrotalcita, (Anexo I.4.70), portlandita,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Anexo I.4.69), alita (Anexo I.4.72) y geles CSH (Anexo I.4.71).

Las tablas de EDX para las edades 1, 7, 180 y 360 días de curado de las pastas que contienen un 10% del lodo calcinado a 700°C durante 5 horas, aparecen en los anexos II.4.16-II.4.19.

### **Adición del 20% de LPC2**

Una vez descrita la adición del 10% de LPC2 se pasó a estudiar la morfología de los compuestos presentes en las pastas de cemento patrón con la adición, en este caso, del 20% de lodo calcinado a 700°C durante 5 horas. Los resultados de análisis por energías dispersivas (EDX) se recopilan en los anexos II.4.20-II.4.24.

En la primera edad de curado analizada, 1 día, se identifican de manera más clara los compuestos tipo hidrotalcita (HT), que ven favorecida su formación al aumentar el porcentaje del lodo añadido. Estos compuestos presentan en su composición magnesio, aluminio, silicio y calcio (Anexos I.4.73 y I.4.74). Permanecen portlandita (CH), alita (Anexo I.4.75) y geles CSH fibrosos (Anexos I.4.73, I.4.74 y I.4.76).

Los aluminatos cálcicos hidratados se generan a los 7 días de reacción (Anexos I.4.77 y I.4.78), con valores intermedios entre las composiciones  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , ya identificadas mediante difracción de rayos X (apartado

4.4.1.1.3). Además hay alita (Anexo I.4.79), portlandita, (Anexo I.4.80) y geles CSH (Anexos I.4.77 y I.4.78).

Cuando han transcurrido 28 días de curado, al igual que con la adición del lodo calcinado a la misma temperatura, pero a 2 horas, continúa la formación de aluminatos tetracálcicos hidratados de aspecto laminar hexagonal (Anexo I.4.82). El aumento en la proporción de lodo adicionado favorece la formación de silicoaluminatos de calcio correspondiente a estructuras tipo hidrotalcita (HT) (Anexos I.4.81 y I.4.83). La alita muestra un aspecto laminar compacto con relaciones  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  superiores a 3 (Anexos I.4.83 y I.4.84). Los geles se localizan en forma de agregados, que cementan las placas de alita e hidrotalcita (Anexos I.4.82, I.4.83 y I.4.84)

A los 180 días de curado, sigue la formación de aluminatos tetracálcicos hidratados. En estas condiciones de reacción se identifican cristales de calcita sobre las láminas de aluminatos, mientras que los geles CSH se agregan en forma de panal (Figuras 4.82a y 4.82b). Los compuestos tipo hidrotalcita laminares se encuentran dispersos por toda la preparación (Anexos I.4.87 y I.4.88), además de alita (Anexo I.4.87 y I.4.88).

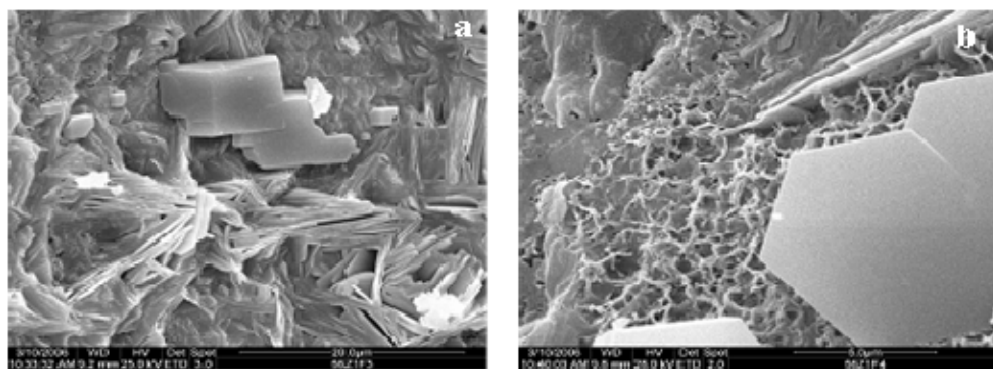


Figura 4.82.a) Láminas de aluminatos y cristales de calcita. b) Láminas de aluminatos y geles, detalle.

Finalmente, al año todo sigue de la misma manera con aluminatos cálcicos hidratados (Anexo I.4.89), hidrotalcita (HT) (Anexo I.4.90), alita (Anexo I.4.92) y portlandita (Anexo I.4.91).



laminar con proporciones variables de silicio y magnesio en su composición (Anexo I.4.101).

Cuando el tiempo de curado asciende a 180 días permanece la portlandita (CH) (Anexo I.4.105), con aluminatos tetracálcicos hidratados (Anexo I.4.106), alita (Anexos I.4.107 y I.4.108) e hidrotalcitas (Anexo I.4.108).

Por último, a los 360 días de reacción, se reitera la presencia de portlandita (CH) (Anexos I.4.109 y I.4.110), alita (Anexo I.4.111) y silicoaluminatos de calcio (estructuras tipo hidrotalcita) (Anexo I.4.112).

En los anexos denominados como II.4.25-II.4.29 se muestran los resultados de EDX para las pastas que contienen un 10% de lodo calcinado a 750°C, durante 2 horas, a las edades de 1, 7, 28, 180 y 360 días.

### **Adición del 20% de LPC3**

Una vez estudiada la adición del 10% de LPC3, se continúa con el estudio de la morfología de los compuestos presentes en las pastas de cemento patrón con el 20% de lodo calcinado a 750°C durante 2 horas. Las tablas con los análisis de EDX que se realizaron en estas pastas se recogen en los anexos II.4.30-II.4.34.

La primera edad, 1 día de reacción, se desarrolla portlandita (Anexo I.4.113). La existencia en la mezcla de un 20% de lodo favorece la formación de aluminatos hidratados (Anexo I.4.114), con geles CSH (Anexos I.4.113 y I.4.114), además de silicatos tipo hidrotalcita (Anexo I.4.115) y por último, alita (Anexo I.4.116).

A los 7 días de hidratación las pastas con la adición del 20% de LPC3, desarrollan portlandita (Anexos I.4.117 y I.4.119) y alita compacta (Anexo I.4.118). No faltan también los geles CSH (Anexos I.4.119 y I.4.120) y los aluminatos tetracálcicos hidratados (Figuras 4.84a y 4.84b).

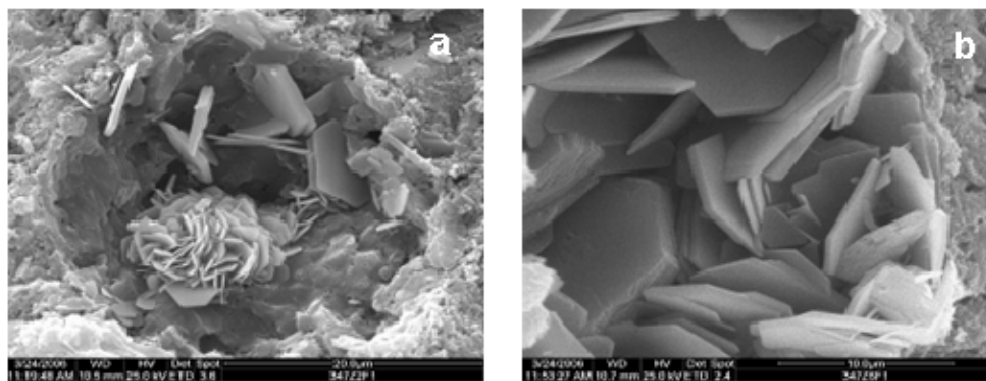


Figura 4.84.a) Aluminato laminar y agregados. b) Aluminato laminar, detalle.

En la edad de 28 días de curado, se detectan algunas variaciones, así se forman silicoaluminatos de calcio tipo hidrotalcita, en forma de prismas de diferente longitud que se agrupan proporcionando un aspecto laminar compacto (Figuras 4.85a y 4.85b). Su composición se caracteriza por la presencia y ausencia de magnesio, con relaciones  $\text{CaO/SiO}_2$  próximas a 3 (HT1) y a 4 (HT2), respectivamente. No obstante, permanece la alita (Anexo I.4.125) y la portlandita (Anexo I.4.126), con aluminatos tetracálcicos (Anexos I.4.127 y I.4.128).

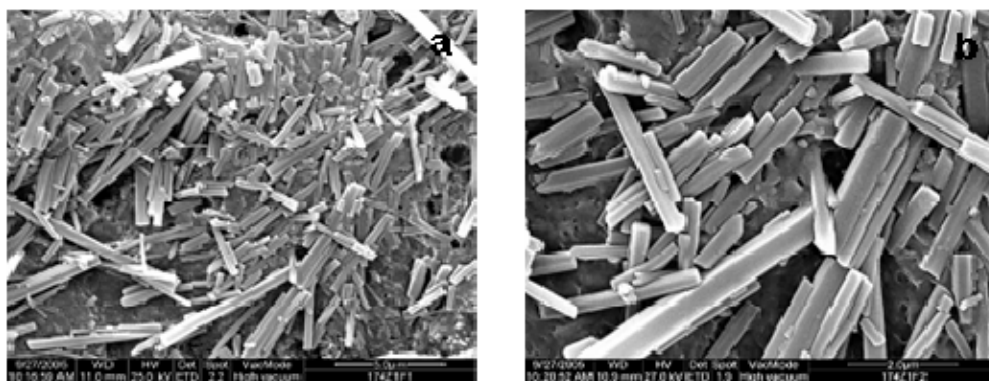


Figura 4.85.a) Prismas de hidrotalcita. b) Hidrotalcita, detalle de agrupación de prismas.

Los tres meses de reacción manifiestan alita (Anexo I.4.129), compuestos tipo hidrotalcita (Anexo I.4.129) con grandes variaciones en los contenidos de silicio y magnesio; portlandita (Anexo I.4.132) y aluminatos tetracálcicos hidratados (Anexos I.4.131 y I.4.132).

Finalmente, a los 360 días de hidratación, se detectan aluminatos cálcicos hidratados como en el resto de edades estudiadas para la adición del 20% de LPC3 (Anexo I.4.133); alita (Anexo I.4.134); silicoaluminatos de calcio (Anexos I.4.134 y I.4.135), con grandes variabilidades de silicio y magnesio y lo más llamativo es la abundancia de los agregados porosos de composiciones similares a las hidrotalcitas.

### 4.4.1.2.5. Cemento patrón con la adición de LPC4 (750°C, 5 horas)

En este apartado se estudia como afecta la adición en la morfología de las pastas de cemento Pórtland, de un 10% y un 20% en peso de lodo calcinado a 750°C durante 5 horas, LPC4.

#### **Adición del 10% de LPC4**

La adición de 10% de LPC4 en un día de curado permite identificar el hidróxido de calcio (portlandita, CH) (Anexos I.4.136 y I.4.138), geles CSH (Anexo I.4.137), compuestos tipo hidrotalcita, con magnesio en su composición (Anexo I.4.138) y alita (Anexos I.4.137 y I.4.139).

Después de 7 días de reacción, la portlandita se mantiene de la misma manera que para 1 día de curado (Anexo I.4.141), mientras que la alita se presenta con dos morfologías diferentes, laminar y fibrosa (Anexo I.4.140). De la misma manera hay aluminatos que se depositan sobre portlandita (Anexos I.4.142 y I.4.143) y aparecen rodeados de agregados de geles (Anexos I.4.140, I.4.143 y I.4.144).

Transcurridos 28 días se sigue detectando hidróxido cálcico (Anexos I.4.144, I.4.145 y I.4.149), hidrotalcitas (Anexo I.4.145) alita (Anexos I.4.146 y I.4.147), aluminatos con aspecto laminar y depositados sobre la portlandita y en los huecos (Figuras 4.86a y 4.86b).



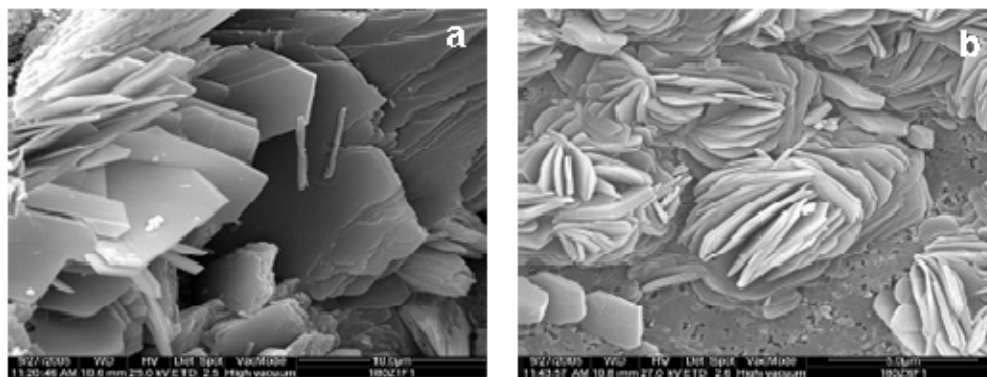


Figura 4.86.a) Aluminatos laminares sobre portlandita. b) Aluminatos y portlandita.

A los 180 días sigue la tónica general, es decir, portlandita (Anexos I.4.150-I.4.153), alita (Anexos I.4.151 y I.4.153), aluminatos (Anexo I.4.152) y agregados de composición constituida por silicio y calcio sin aluminio y magnesio (Anexos I.4.150, I.4.152 y I.4.153).

Finalmente, cuando ha transcurrido el máximo tiempo de curado previsto en la investigación, 360 días, persiste el hidróxido de calcio (CH) (Anexo I.4.154), la alita (Anexos I.4.155 y I.4.156), los aluminatos (Anexos I.4.156 y I.4.157) y los agregados de composición similar a la de la alita (Anexo I.4.154, I.4.156 y I.4.157).

Los datos referidos a los microanálisis de las pastas con la adición del 10% de LPC4 se resumen en los anexos II.4.35-II.4.39.

#### **Adición del 20% de LPC4**

A continuación se estudian las pastas de cemento que contienen la adición del 20% de lodo calcinado a 750°C durante 5 horas (LPC4) y las formas de los compuestos. Así mismo, los resultados de los análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX), aparecen en los anexos II.4.40-II.4.44.

A 1 día de reacción se repite la misma situación que para la adición del 10%, se puede observar portlandita (Anexo I.4.158), alita laminar (Anexos I.4.159 y I.4.160), geles CSH (Anexo I.4.159) y silicoaluminatos de calcio tipo hidrotalcitas (Anexo I.4.161).

Los 7 días de curado hacen que se desarrollen portlandita (Anexos I.4.162 y I.4.163), compuestos tipo hidrotalcita (Anexos I.4.164 y I.4.165), alita (Anexos I.4.164, I.4.165 y I.4.167), aluminatos tetracálcicos hidratados laminares depositados sobre portlandita y alita y rodeados de agregados y con relaciones  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  superiores a 2, intermedias entre  $\text{C}_2\text{AH}_8$  y  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ , compuestos identificados mediante difracción de rayos X, en el apartado 4.4.1.1.3 (Anexos I.4.166 y I.4.167).

Cuando ya han transcurrido 28 días de hidratación las pastas de cemento que contienen la adición del lodo calcinado a 750°C durante 5 horas en un 20%, contienen portlandita (Anexos I.4.168 y I.4.169), alita (Anexos I.4.170 y I.4.171) y silicoaluminatos de calcio correspondiente a estructuras tipo hidrotalcitas laminares con magnesio (Anexos I.4.172 y I.4.173).

Los tres meses de reacción permiten la formación de alita (Anexos I.4.174), aluminatos tetracálcicos hidratados (Anexos I.4.175, I.4.176 y I.4.177) y agregados de aspecto poroso y composiciones similares a la alita (Anexos I.4.174, I.4.176 y I.4.177).

Por último, a 360 días de curado, la presencia de un 20% de lodo calcinado en la muestra, continúa favoreciendo la formación de aluminatos cálcicos hidratados (Anexo I.4.178), los silicoaluminatos cálcicos (hidrotalcitas) laminares (Anexo I.4.179), la alita (Anexos I.4.180 y I.4.181) y nuevamente los agregados de aspecto poroso y composiciones similares a la alita (Anexos I.4.179 y I.4.180).

#### 4.4.1.2.6. Cemento patrón con la adición de LPC5 (800°C, 2 horas)

En este apartado se estudia el efecto de la última adición de lodo calcinado, el lodo calcinado a 800°C durante 2 horas (LPC5), en la morfología de las pastas de cemento a las edades de 1, 7, 28, 180 y 360 días.

#### **Adición del 10% de LPC5**

Primero se estudió el efecto de la adición del 10% de LPC5 en la morfología de las pastas de cemento que contienen dicha adición.

La reacción más rápida, 1 día, hace que cristalice alita, junto con la portlandita (Anexo I.4.182), geles CSH (Anexo I.4.182), aluminatos (Anexo I.4.183) y otra vez agregados porosos de composiciones similares a la alita que cementan y rellenan huecos (Anexos I.4.182 y I.4.183).

Cuando se han cumplido 7 días de curado la alita es el componente más abundante junto con la portlandita (Anexos I.4.184, I.4.185 y I.4.186), que soporta a los aluminatos laminares (Anexo I.4.186 y I.4.187).

A los 28 días de reacción la portlandita permanece (Anexo I.4.188), así como los agregados porosos de composiciones similares a la alita que cementan y rellenan huecos (Anexos I.4.188 y I.4.189) y la alita de composición estequiométrica (Anexo I.4.189).

Tras 180 días de curado perduran hidróxido de calcio (CH) y agregados porosos de composiciones similares a la alita, cementando y rellinando huecos (Figuras 4.87a y 4.87b), además de alita con aspecto fibroso y/o laminar (Anexos I.4.192 y I.4.193).

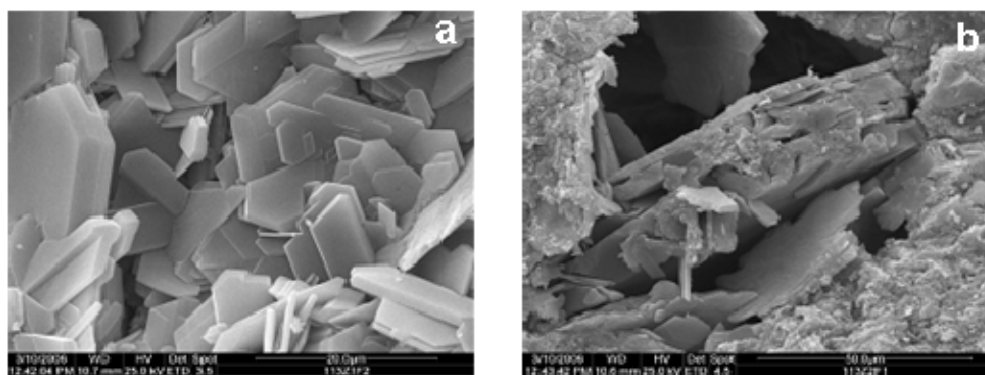


Figura 4.87.a) Placas de portlandita. b) Portlandita y agregados.

Por último, al año, además de portlandita (CH) (Anexos I.4.194 y I.4.195), agregados similares a la alita (Anexos I.4.194 y I.4.195) y la propia alita (Anexos I.4.195 y I.4.196), se reconocen aluminatos (Anexo I.4.197).

Las composiciones a las que se alude en esta adición se recogen en detalle en las tablas de los anexos II.4.45-II.4.49.

### Adición del 20% de LPC5

A 1 día de curado la monotonía continúa con portlandita (Anexo I.4.198), alita (Anexos I.4.199 y I.4.200), aluminatos (Anexo I.4.201) con estructuras intermedias entre la relativa al  $C_4AH_{13}$ , que tendría una relación  $CaO/Al_2O_3$  de 4, y la del aluminato dicálcico,  $C_2AH_8$ , con  $CaO/Al_2O_3$  de 2. La presencia de ambos compuestos puede comprobarse en apartado anterior, difracción de rayos X, 4.4.1.1.6. En esta muestra son muy abundantes los agregados, de aspecto redondeado y poroso con composiciones enriquecidas en sílice (Anexos I.4.199, I.4.200 y I.4.201).

Después de 7 días, aparecen compuestos tipo hidrotalcita con magnesio (Anexo I.4.203) y alita (Anexos I.4.202 y I.4.203).

Transcurridos 28 días, la formación de silicoaluminatos de calcio correspondiente a estructuras tipo hidrotalcita es característica (Anexo I.4.204 y I.4.205), junto a aluminatos hidratados (Anexo I.4.207), portlandita (CH) (Anexo I.4.206), alita (Anexo I.4.206) y de nuevo, son muy abundantes los agregados, de superficie poco porosa y composiciones similares a la alita (Anexo I.4.205).

En la edad de 180 días hay portlandita (CH) con formas hexagonales y tamaños mayores a  $50\mu m$  (Anexos I.4.208 y I.4.209), aluminatos hidratados (Anexos I.4.210 y I.4.211), alita que en estas condiciones ha evolucionado hacia formas laminares y placas compactas con relación  $CaO/SiO_2$  superior a 4 (Anexos I.4.212 y I.4.213) y agregados, de aspecto menos poroso y composiciones similares a la alita (Anexo I.4.208, I.4.209, I.4.210 y I.4.213).

Por último, al año de reacción se generan aluminatos hidratados (Figura 4.88a), portlandita (CH) (Figura 4.88b), alita cuyo aspecto presenta aleatoriamente una forma laminar o de placas compactas (Anexo I.4.217) y esporádicos agregados, menos porosos pero, igual que en supuestos anteriores, de composiciones similares a la alita (Anexos I.4.215 y I.4.216).

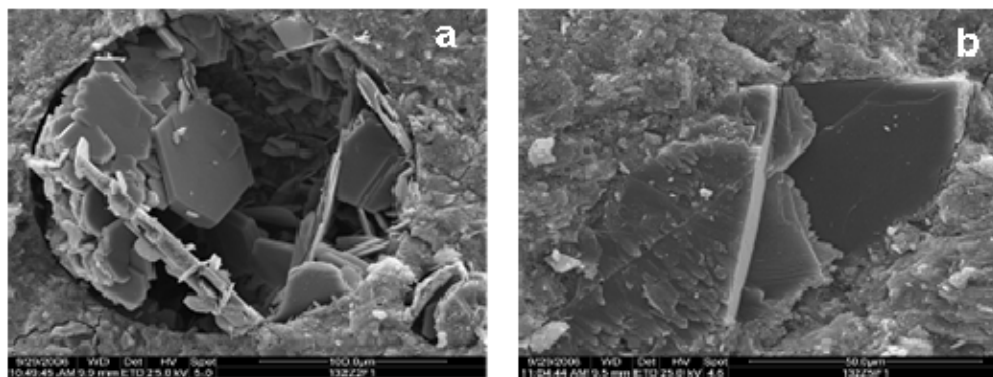


Figura 4.88.a) Láminas de aluminatos hidratados. b) Portlandita laminar y agregados.

#### 4.4.1.2.7. Análisis de los resultados obtenidos mediante EDX

En función de los resultados obtenidos mediante el análisis por energías dispersivas (EDX) se representan las relaciones  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  para los silicatos cálcicos hidratados, la relación  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , para los aluminatos cálcicos hidratados, y la composición en  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para los compuestos con estructura tipo hidrotalcita, todos ellos generados durante las reacciones de hidratación del cemento y la reacción puzolánica en las pastas de cemento con la adición de los distintos lodos. Los datos considerados proceden de una media de 20 análisis, y se recogen en los anexos nombrados como II.4. (Análisis EDX en sistemas lodo calcinado/cemento).

#### Gel CSH

Como se detalla en el apartado 4.3.2.2.2, para describir este tipo de silicatos cálcicos hidratados (geles CSH), se considera la clasificación de Taylor (1986) basada en la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (en nomenclatura de la química del cemento C/S) del gel.

- CSH (I), relaciones C/S entre 0,80 y 1,33, aunque puede llegar hasta relaciones de 1,5; con apariencia de escamas arrugadas, sin una clara elongación. Estas partículas adquieren un carácter fibroso a medida que aumenta la relación C/S.

- CSH (II), relaciones C/S entre 1,5 y 2,0; se manifiesta como un material semicristalino, como haces de fibras que le confieren un registro típico en difracción de rayos X semejante a la jennita.

En este estudio se considerarán los distintos tipos de geles CSH según esta aproximación, denominándose estructuras tipo tobermorita las que presentan relaciones  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  menores a 0,8.

Durante este estudio, en ocasiones, el análisis sobre los geles CSH mediante EDX no es fiable, ya que algunos de ellos mostraban un tamaño demasiado pequeño para poder realizar con certeza dicho análisis.

### Cemento patrón

La evolución en el tiempo de la relación entre  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$  para las pastas de cemento Pórtland se representa en la Figura 4.89. En todas las edades de reacción se obtienen geles CSH (II), es decir, con cocientes  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  por encima de 1,5; ricos en  $\text{CaO}$ . No se produce una variación significativa de la relación C/S con el tiempo de reacción y se detectan relaciones comprendidas entre 1,97 y 2,18.

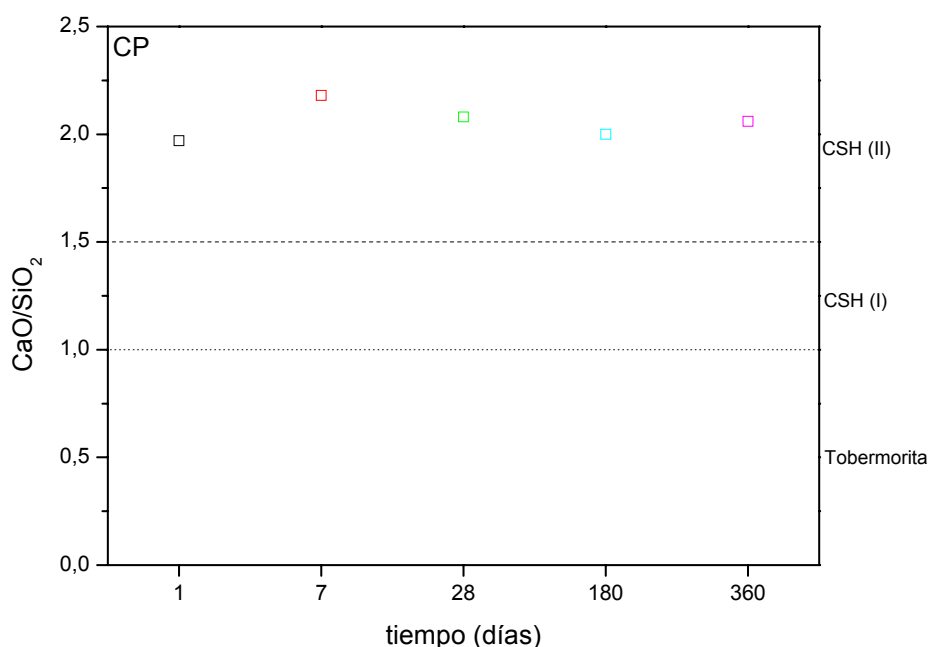


Figura 4.89. Evolución de la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  para las pastas de cemento patrón (CP).

### Cemento patrón con la adición de LPC1

La representación gráfica de las relaciones obtenidas para los geles formados en la reacción de hidratación de las pastas de cemento que contienen la adición del lodo calcinado LPC1 (en los porcentajes del 10% y el 20%), se recogen en la Figuras 4.90.

De la misma manera que en el caso precedente, a todas las edades estudiadas, los análisis de los geles encontrados dan lugar a relaciones  $\text{CaO/SiO}_2$  elevadas, superiores a 1,5, es decir, se forma gel CSH tipo II.

Con la adición del 10% del lodo calcinado a 700°C durante 2 horas, los ratios son más elevados, entre 1,92 y 2,21; mientras que para la adición del 20% de LPC1, las relaciones están más próximas al límite de 1,5; es decir, los geles CSH (I). Esto se debe a que aumenta la proporción de lodo calcinado, que actúa como puzolana, y cuando se utilizan puzolanas como adición al cemento, la proporción  $\text{CaO/SiO}_2$  suele disminuir, con el consiguiente incremento en el tamaño de los iones silicato que contiene.

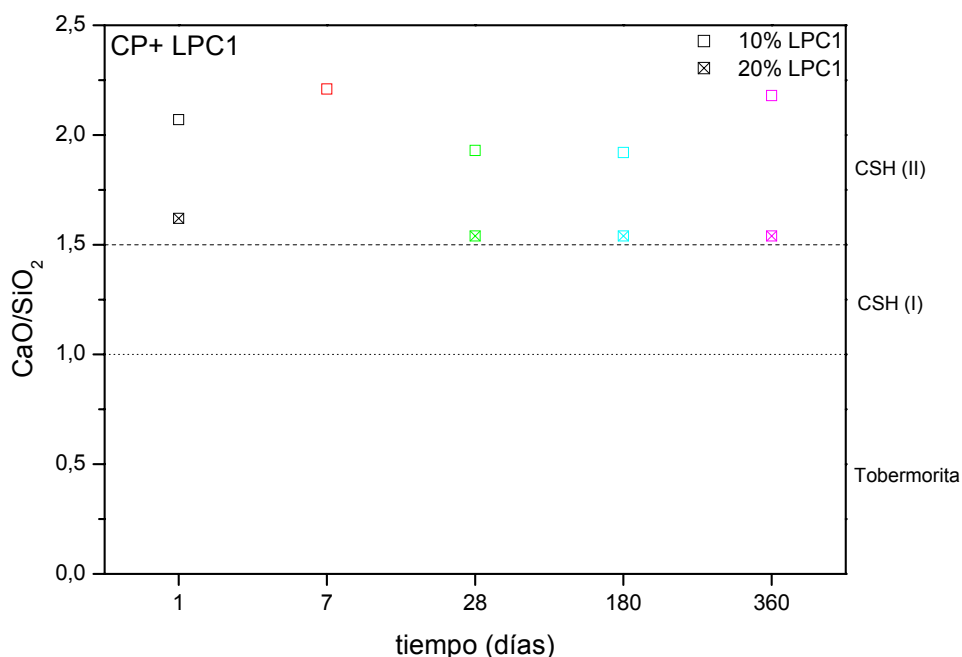


Figura 4.90. Evolución de la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  para CP+ LPC1.

## Cemento patrón con la adición de LPC2

Las relaciones consideradas para los geles formados en la reacciones de hidratación de las pastas CP+ LPC2 aparecen en la Figura 4.91.

Según los análisis, de nuevo se reconocen únicamente geles CSH tipo II, es decir, con relaciones  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  mayores a 1,5. De la misma forma que los resultados obtenidos para la adición del lodo LPC1, cuando ésta alcanza el 20%, las relaciones  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  disminuyen. Para la adición del 10% de LPC2, el menor valor se obtiene a 1 día de reacción, y es igual a 2,04. A lo largo del tiempo los geles se van enriqueciendo en calcio, hasta alcanzar a los 360 días, una relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  de 2,72.

Para la adición del 20% de lodo calcinado a 700°C durante 5 horas, se logra un valor máximo de 2,20 a los 7 días de reacción. Estas relaciones disminuyen, como tendencia general, a lo largo del tiempo.

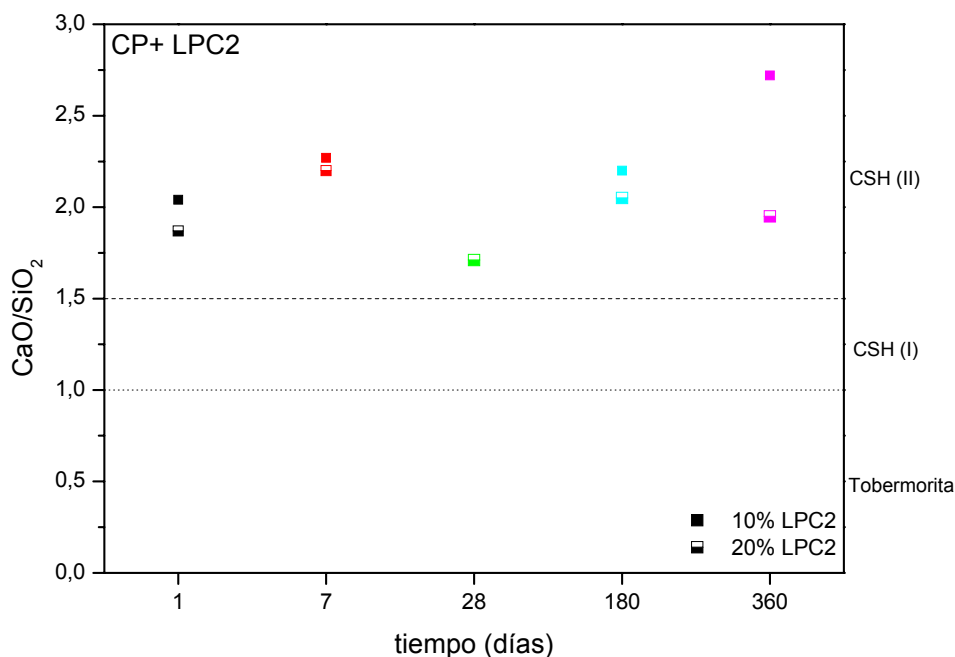


Figura 4.91. Evolución de la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  para pastas de CP+ LPC2.



### Cemento patrón con la adición de LPC3

Los valores de los cocientes  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  para los distintos geles CSH encontrados cuando se adiciona al cemento el lodo calcinado a  $750^\circ\text{C}$  durante 2 horas, LPC3, se recogen en la Figura 4.92.

En la adición del 10% se nota que los geles CSH solo han podido ser detectados y analizados a 1 y 7 días de reacción. Estos geles son del tipo II, como en el caso de las anteriores adiciones. Sin embargo, las relaciones se aproximan en ambos casos a 1,6; ratios menores que las logradas para los casos de adiciones del 10% de lodo calcinado LPC1 y LPC2.

En el caso del 20% de adición del lodo LPC3, se pudieron analizar los geles en las pastas de edades de curado de 1, 7 y 360 días. A 1 día de reacción se detectan geles tipo I, con una relación C/S de 1,45; valor que aumenta con el paso del tiempo y a 7 y 360 días los geles analizados son del tipo II. El máximo se consigue a los 360 días, y alcanza el valor de 1,80.

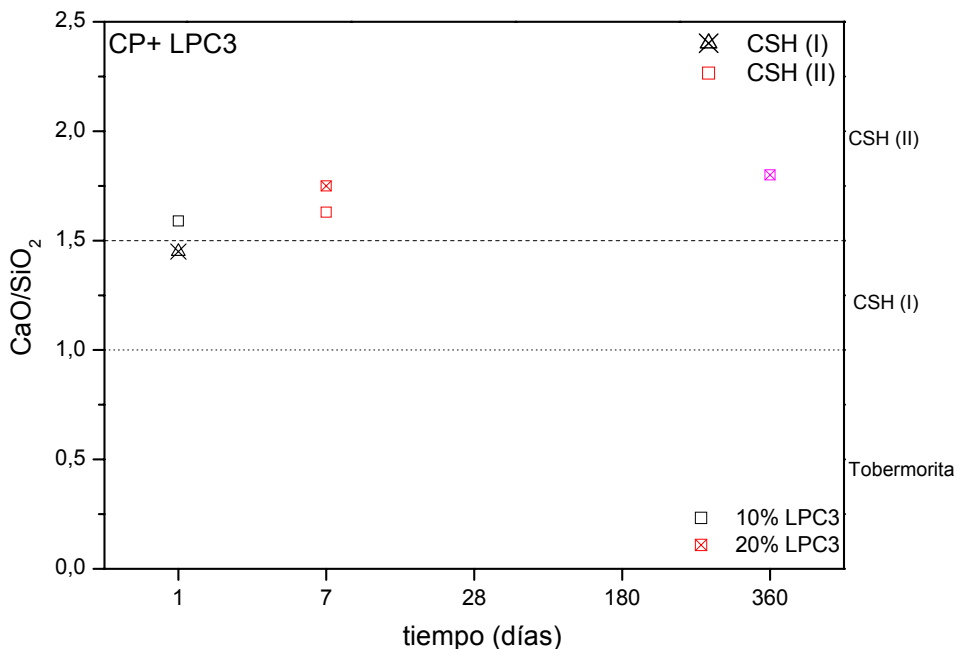


Figura 4.92. Evolución de la relación C/S para las pastas CP+ LPC3.

## Cemento patrón con la adición de LPC4

La evolución en el tiempo de la relación cal/sílice para las pastas de cemento patrón con la adición del lodo calcinado a 750°C y 5 horas (LPC4) se representa en la Figura 4.93.

La adición del 10% da lugar a geles CSH tipo II, con altas relaciones  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , llegando incluso a valores cercanos a 3, en los 360 días de curado.

Cuando se produce la adición del 20% del lodo LPC4, el análisis de los geles CSH sólo se pudo llevar a cabo a 1 y 360 días de reacción, obteniéndose ratios C/S menores, aproximadamente de 1,8.

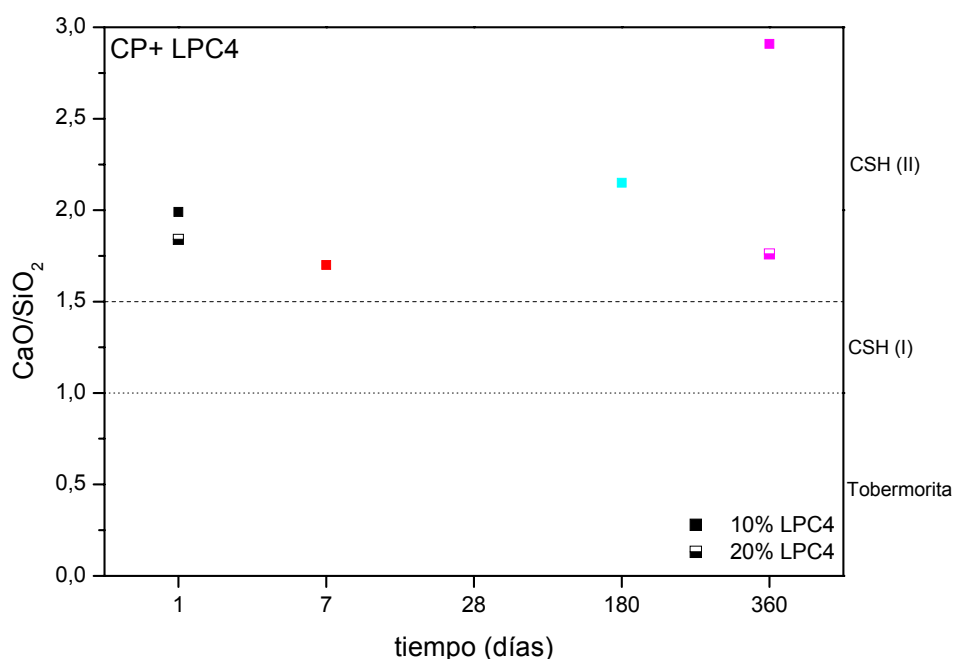


Figura 4.93. Evolución de la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  para las pastas con una adición de LPC4.

### Cemento patrón con la adición de LPC5

Las relaciones consideradas para los geles formados en la reacciones de hidratación en las pastas de CP+ LPC5 aparecen en la Figura 4.94.

Los geles obtenidos durante las reacciones de hidratación de las pastas con la adición del 10% del lodo calcinado a 800°C durante 2 horas (LPC5), presentan muy altas relaciones  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , es decir, muy enriquecidos en óxido de calcio. Esta relación disminuye en el tiempo, hasta alcanzar a los 360 días un valor de 1,68.

Para la adición del 20% de dicho lodo, los valores son menores, obteniéndose incluso a los 28 días de curado, geles de tipo I, es decir, con relaciones  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  entre 1,0 y 1,5. Después de esta edad, el cociente aumenta para dar lugar a geles CSH (II).

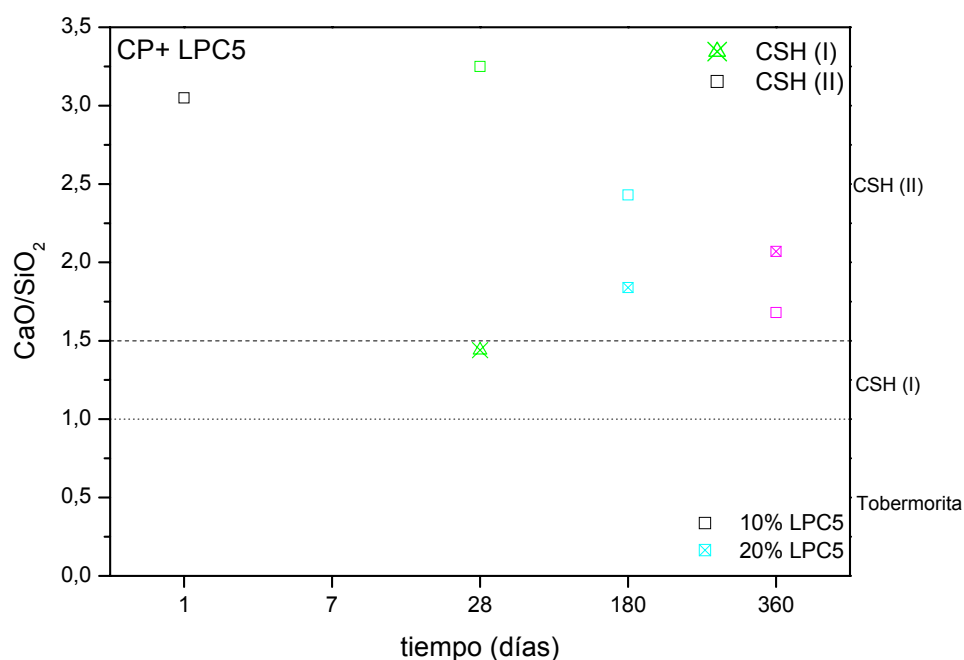


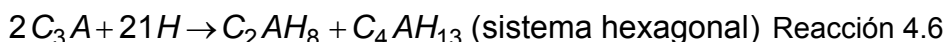
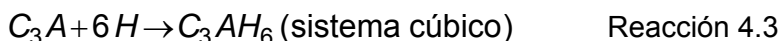
Figura 4.94. Evolución de la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  para las pastas con la adición del LPC5.

De lo expuesto anteriormente se puede decir que la relación  $\text{CaO/SiO}_2$  varía en función de las adiciones empleadas para la realización de las pastas de cemento.

En general, para todas las temperaturas de calcinación se forman geles de tipo II de la misma manera que en el cemento patrón, sin embargo al aumentar el porcentaje de adición, estas relaciones  $\text{CaO/SiO}_2$  evolucionan hacia valores más bajos, es decir se enriquecen en silicio, debido a la mayor cantidad de puzolana (lodos calcinados) presentes en las pastas.

### **Aluminatos cálcicos hidratados**

La hidratación del aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ), uno de los componentes presentes en el cemento Pórtland, da lugar a los aluminatos cálcicos hidratados. Estos compuestos pueden cristalizar en el sistema cúbico, o bien en el sistema hexagonal, según las reacciones expresadas en la notación del cemento 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6.



Todas las morfologías encontradas mediante SEM de estos aluminatos, son cristales hexagonales, por lo que el estudio posterior se realiza con los 2 principales aluminatos cálcicos hidratados del sistema hexagonal,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , que también son identificados mediante difracción de rayos X (apartado 4.4.1.1)

A continuación se estudia el comportamiento de los aluminatos cálcicos hidratados en las reacciones de las pastas de cemento con las distintas adiciones de lodos calcinados, mediante sus relaciones  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ .

### Cemento patrón con la adición de LPC1

La Figura 4.95 recoge los valores obtenidos para la adición del 10% y el 20% del lodo calcinado a 700°C durante 2 horas (LPC1).

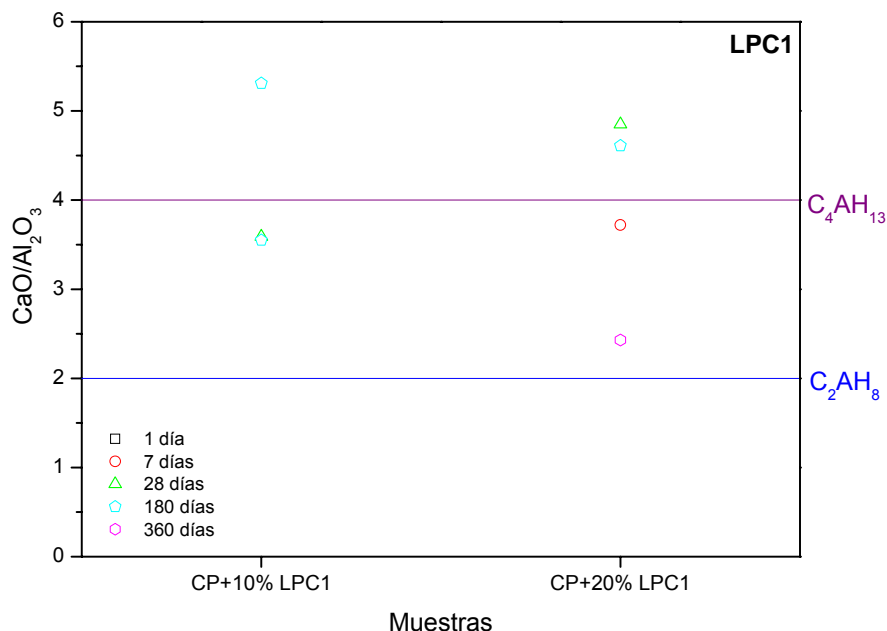


Figura 4.95. Composición de los aluminatos cálcicos hidratados formados según las relaciones  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , de las pastas con la adición de LPC1.

Los mencionados valores para estas pastas se encuentran comprendidos entre 2,43 y 5,31. Se observa que la formación de los aluminatos cálcicos hidratados se favorece cuando el porcentaje de adición es del 20%, ya que se detectan aluminatos en todas las edades, exceptuando 1 día de reacción, mientras que para la adición del 10%, estas estructuras únicamente aparecen a 28 y 180 días.

En todos los casos, las relaciones  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenidas son mayores que 2, aunque se aproximan más a las relativas al aluminato tetracálcico.

## Cemento patrón con la adición de LPC2

La Figura 4.96 representa de una manera gráfica la evolución de las relaciones  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  encontradas en las pastas de cemento que contienen un 10% y un 20% de lodo calcinado a  $700^\circ\text{C}$  durante 5 horas (LPC2).

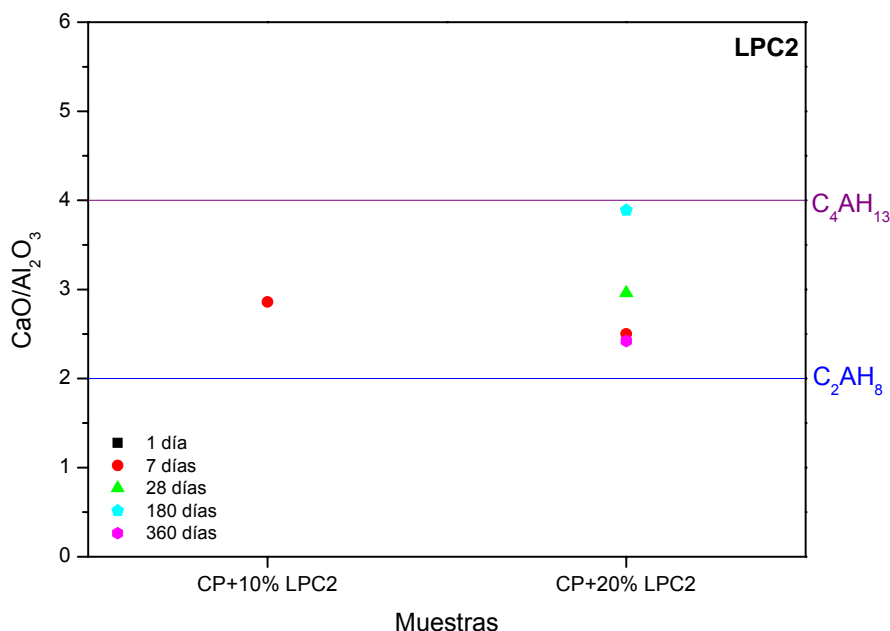


Figura 4.96. Composición de los aluminatos cálcicos hidratados formados durante el curado de las pastas de CP+ LPC2 según las relaciones  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La adición del 10% de LPC2, solo da lugar a la formación de aluminatos hidratados (analizados mediante EDX) a la edad de 7 días. Estos compuestos presentaban un ratio  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,86; intermedio entre las correspondientes a  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$ .

Como se indica en la adición anterior, el aumento de porcentaje del 10% al 20%, favorece la formación de estos compuestos, que se aprecian a todas las edades, a excepción de la primera edad de reacción, 1 día. Las relaciones que se obtienen en este caso también son intermedias entre la de ambos aluminatos.

### Cemento patrón con la adición de LPC3

Las relaciones consideradas para los aluminatos formados en la reacciones de hidratación del CP+ LPC3 aparecen en la Figura 4.97.

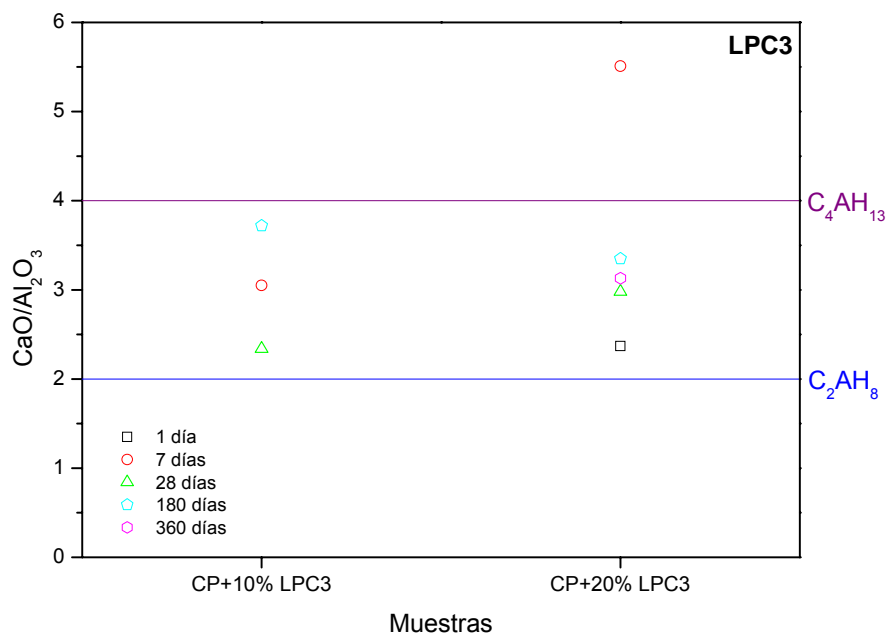


Figura 4.97. Composición de los aluminatos cálcicos hidratados formados según las relaciones C/A, de las pastas con la adición de LPC3.

Cuando se utiliza la adición del 10% de este lodo, LPC3, se encuentran estos materiales a 7, 28 y 180 días de curado, con relaciones intermedias entre 2 y 4.

El porcentaje del 20% de lodo calcinado a 750°C durante 2 horas, da lugar a aluminatos cálcicos hidratados a todas las edades estudiadas. A lo largo del tiempo estas relaciones evolucionan a valores cercanos a 3.

### Cemento patrón con la adición de LPC4

La evolución en el tiempo de la relación entre CaO y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para las pastas de cemento Pórtland con la adición del lodo calcinado a 750°C durante 5 horas, se representa en la Figura 4.98.

En este caso se produce una excepción en la tendencia a formarse más aluminatos cuando se adiciona el lodo calcinado en un 20%. Para esta adición, el porcentaje del 10%, genera aluminatos que pueden detectarse a 7, 28, 180 y 360 días. Los valores oscilan entre 2,80 hasta 4,59.

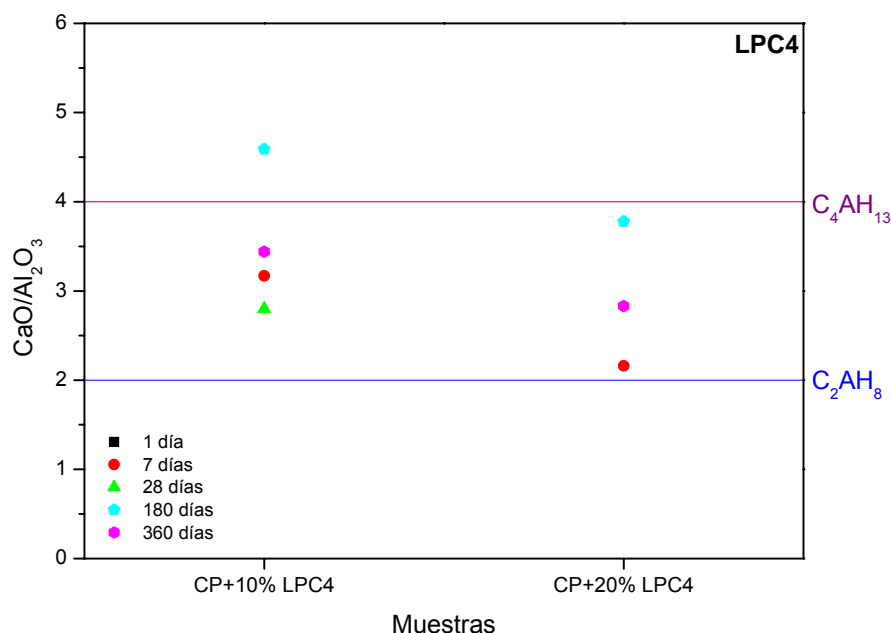


Figura 4.98. Composición de los aluminatos cálcicos hidratados formados durante el curado de las pastas de CP+ LPC4 según las relaciones  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Para el porcentaje del 20%, estos hidratos se detectan únicamente a 7, 180 y 360 días, y sus cocientes presentan valores inferiores, entre 2,16 y 3,78; que no alcanzan en ningún caso el valor de 4 correspondiente al  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ , aunque éstos si pueden identificarse mediante difracción de rayos X (apartado 4.4.1.1).

### Cemento patrón con la adición de LPC5

Las relaciones consideradas para los aluminatos formados en la reacciones de hidratación del CP+ LPC5 aparecen en la Figura 4.99.



Para esta adición (LPC5), se logran las menores relaciones de todas las recogidas, para ambas adiciones, 10% y 20%, que se aproximan más a la relación teórica del aluminato dicálcico hidratado,  $C_2AH_8$ .

En este caso se mantiene la tendencia de obtener menos aluminatos cuando se utiliza la adición del 10%, en esta ocasión se encuentran a 1, 7 y 360 días. Mientras que para el 20% de adición, los aluminatos se detectan a 1, 7, 28 y 360 días.

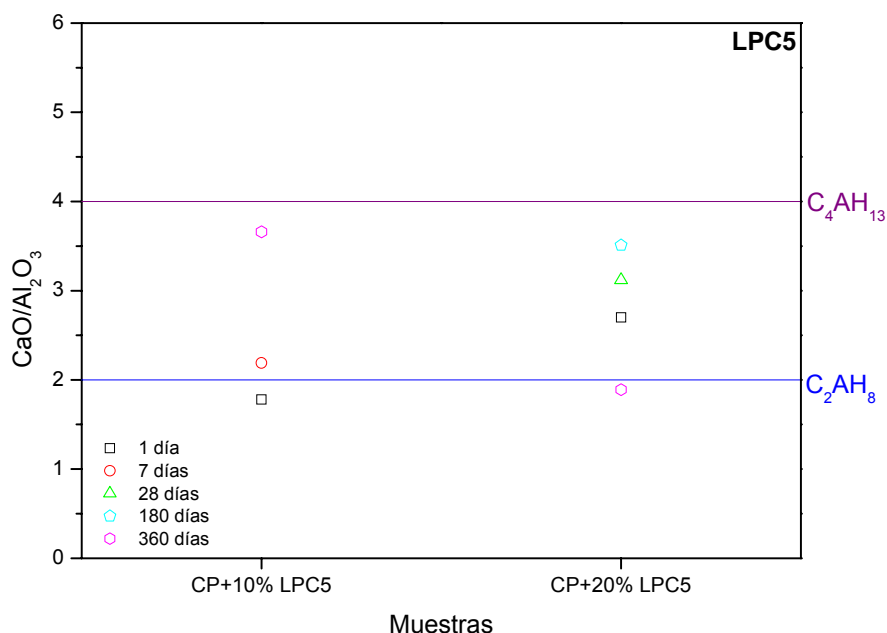


Figura 4.99. Composición de los aluminatos cálcicos hidratados formados según las relaciones C/A, de las pastas con la adición de LPC5.

Muchos estudios muestran que la reacción del aluminato tricálcico con agua a temperatura ambiente, da lugar a  $C_2AH_8$  y  $C_4AH_{13}$ , que posteriormente se convierten en  $C_3AH_6$ , generalmente a temperaturas elevadas (Taylor, 1997).

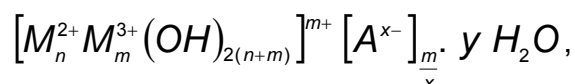
En este momento de la investigación no es posible detectar el aluminato cálcico hidratado cúbico,  $C_3AH_6$ , mediante ninguna de las técnicas utilizadas hasta el momento (DRX, SEM y EDX), por lo que las condiciones experimentales empleadas para la realización de las pastas de cemento, no favorecen dicha conversión, ya que la temperatura empleada en la realización y curado de estas pastas es de 20°C.

Otra explicación plausible es que una relación agua/cemento elevada favorece la formación de los aluminatos hexagonales, mientras que un valor bajo da lugar a aluminatos cúbicos.

En el caso del estudio de esta Tesis Doctoral, la relación agua/mezcla aplicada para la realización de las pastas de cemento es de 0,5; por lo que sería previsible encontrar los aluminatos cálcicos hidratados en la forma hexagonal.

### **Compuestos tipo hidrotalcita**

Los compuestos tipo hidrotalcita son, como se describía en el apartado 4.3.2.2.2, compuestos de fórmula general:



Donde:

- $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son cationes metálicos divalentes y trivalentes, respectivamente.
- $A^{x-}$  representa el anión
- y, es el número de moléculas de agua del espacio interlaminar

Los compuestos tipo hidrotalcita que aparecen en las pastas con la adición de los distintos lodos calcinados demuestra una gran variabilidad en su composición química, con porcentajes diferentes de  $CaO$ ,  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$ .

Estas estructuras se detectan para todas las pastas que contienen la adición de los lodos en cualquier condición de calcinación, aunque la aseveración no se puede extrapolar a todas las edades estudiadas. Tampoco se pueden detectar con la adición del 10% del lodo calcinado a 800°C durante 2 horas.

La evolución en la composición de los materiales tipo hidrotalcita generados durante el transcurso de la reacción de hidratación de las pastas de cemento con las distintas adiciones se muestra en la Figura 4.100.

Todos los neomateriales se agrupan en la misma zona del diagrama triangular, excepto los generados durante la adición de LPC1 (10 y 20%) a la edad de 180 días, y a la edad de 28 días para las adiciones del 20% de LPC3 y el 10% de LPC4, que se desplazan hacia concentraciones más elevadas de óxido de aluminio. En general, los compuestos tipo hidrotalcita formados durante la hidratación de las pastas de cemento con la adición de los distintos lodos calcinados, presentan concentraciones de óxido de calcio entre 0,50 y 0,70; sílice entre 0,25 y 0,40; y alúmina entre 0,02 y 0,12; todas ellas expresadas en tanto por uno.

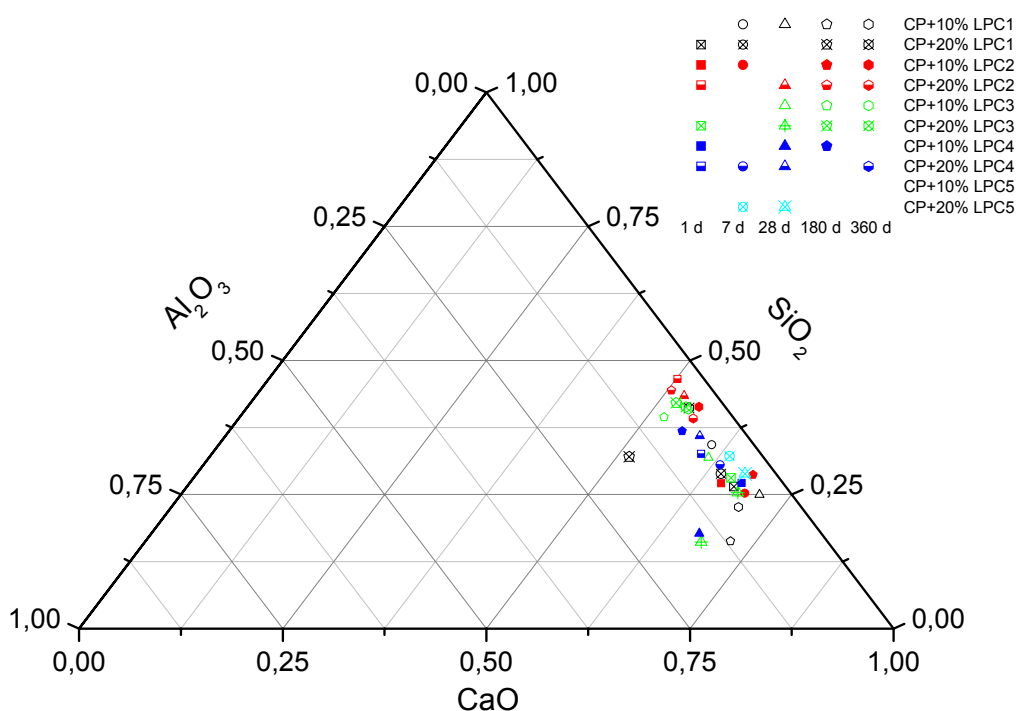
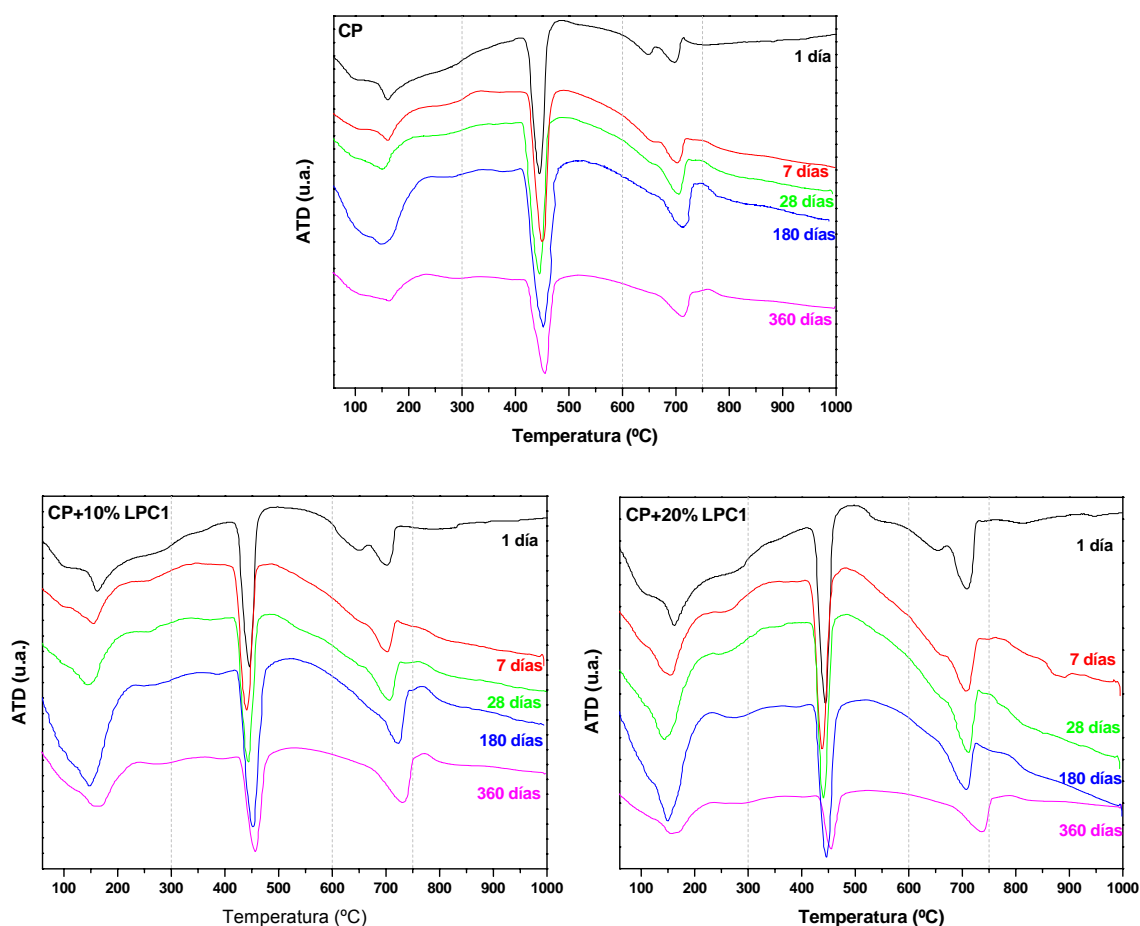


Figura 4.100. Representación triangular de la composición en óxidos de los compuestos tipo hidrotalcita generados en las diferentes condiciones de estudio.

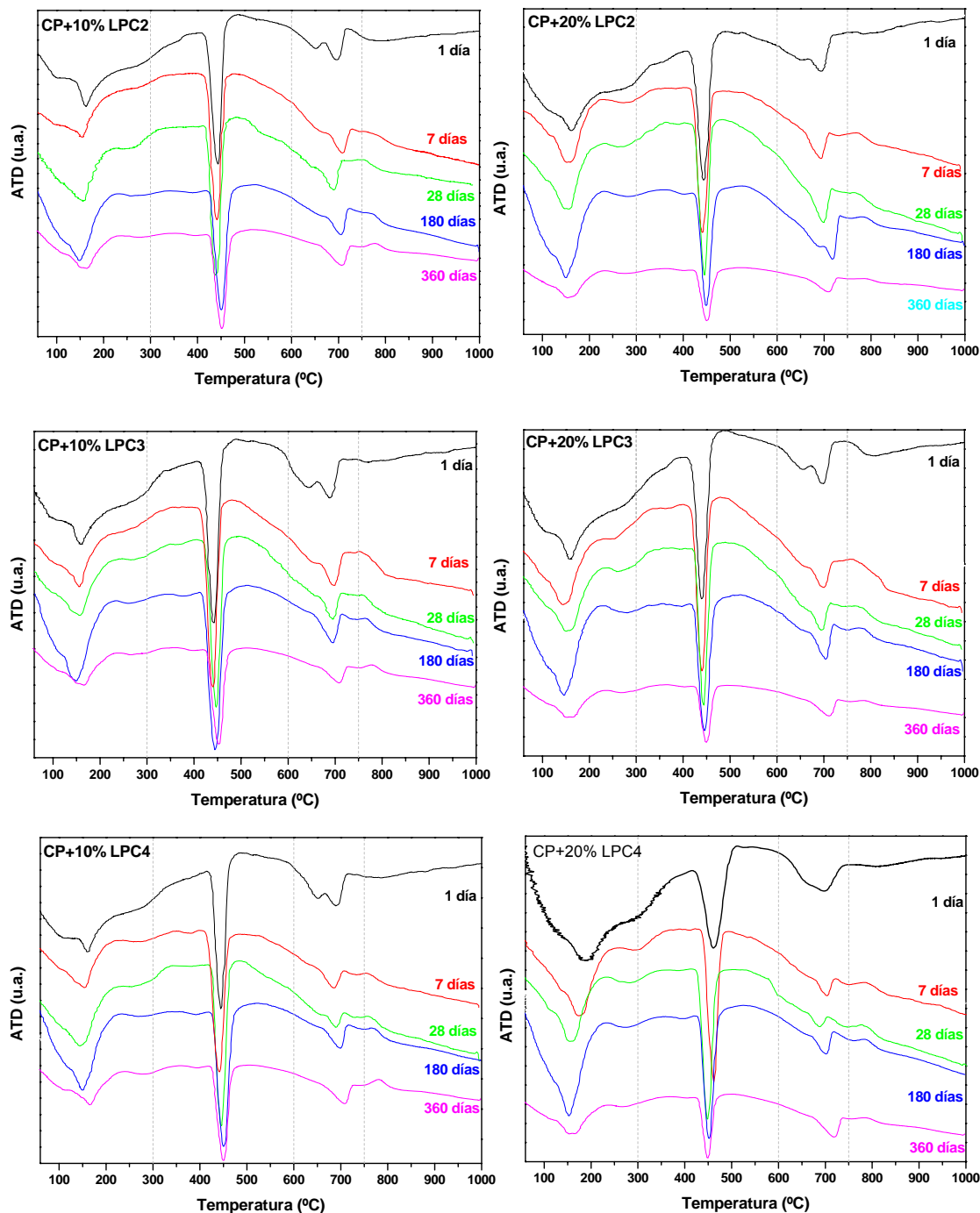
#### 4.4.1.3. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO

Para continuar con el estudio de las fases hidratadas formadas durante la reacción de hidratación del cemento (con la adición de los distintos lodos calcinados), se llevaron a cabo ensayos de análisis térmico diferencial y termogravimetría para todas las edades de curado estudiadas.

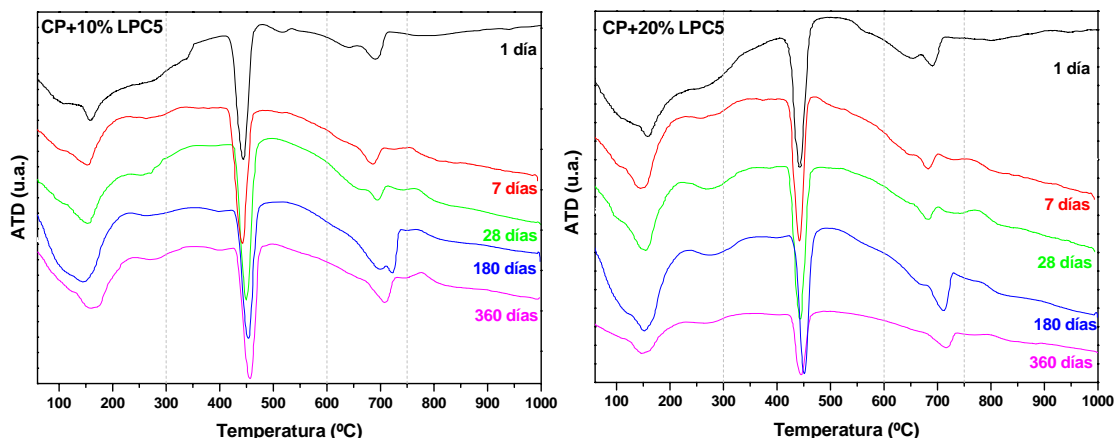
Las Figuras de la 4.101 a la 4.111 representan los termogramas obtenidos para las pastas de cemento con y sin adición, a las diferentes edades de reacción.



Figuras 4.101 (arriba), 4.102 (abajo izqda.) y 4.103 (abajo dcha.).  
Termogramas de la pasta de CP y las pastas con la adición del 10 y 20% del lodo LPC1, respectivamente.



Figuras 4.104 (arriba izqda.), 4.105 (arriba dcha.), 4.106 (centro izqda.), 4.107 (centro dcha.), 4.108 (abajo izqda.) y 4.109 (abajo dcha.).  
Termogramas de las pastas que contienen 10 y 20% de los lodos LPC2, LPC3 y LPC4, respectivamente.



Figuras 4.110 (izqda.) y 4.111 (dcha.). Termogramas de las pastas con adición del 10 y 20% del lodo LPC5, respectivamente.

En todos los termogramas, tanto del cemento patrón, como de las adiciones del 10% y el 20% de los distintos lodos calcinados, se observan 3 zonas bien definidas que corresponden a procesos endotérmicos:

- 1) Hasta 300°C, aparece una banda ancha coincidente con la deshidratación de los compuestos hidratados formados durante la hidratación del cemento y la reacción puzolánica, esta última en los casos en los que se adicionan dichos lodos calcinados.
- 2) Entre 350 y 400°C, descarbonatación de los compuestos tipo hidrotalcita.
- 3) Alrededor de 450°C, pico correspondiente a la deshidroxilación de la portlandita ó  $\text{Ca(OH)}_2$  generada durante la hidratación de los componente principales del cemento ( $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  y  $\text{C}_3\text{A}$ ).
- 4) Entre 600 y 750°C, en esta zona se produce la descomposición del carbonato cálcico, debido a la pérdida de  $\text{CO}_2$ .

En la primera región descrita, 1), se engloban los picos correspondientes al gel CSH, que aparecen a temperaturas entre 100 y 140°C. En esta banda ancha también se enmascara el pico endotérmico que corresponde a la deshidratación de la stratlingita, entre 150 y 190°C, y por último se solapan los picos de los aluminatos cálcicos hidratados, e incluso la banda correspondiente a la pérdida de agua de los compuestos tipo hidrotalcita,

como ya sucedía en el estudio de la cinética de reacción en el sistema lodo calcinado/cal, a temperaturas entre 250 y 300°C. Todos estos resultados están en concordancia con la bibliografía consultada (Serry et al., 1984; De Silva y Glasser, 1990; Saad et al., 1997; Prinetto et al., 2000; Frías y Cabrera, 2001; Moropoulou et al., 2004; Saikia et al., 2006; Bakolas et al., 2006).

La zona 2) se extiende desde los 355°C hasta los 400°C, dependiendo de la pasta en la que aparezca. Se observa sólo en alguna de las pastas estudiadas, y se identifica con la pérdida de CO<sub>2</sub>, cuando se descarbonatan los compuestos tipo hidrotalcita (Prinetto et al., 2000).

La presencia de estos hidratos se confirma en los apartados anteriores, 4.4.1.1 y 4.4.1.2, donde se recogen los resultados de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

La zona 3) se analizará en profundidad con los análisis de termogravimetría.

La zona 4) correspondiente a los carbonatos, presenta, en ocasiones, sobre todo a primeras edades de curado, dos picos diferenciados, entre 650°-660°C, y entre 670°-720°C, esto puede deberse a que el pico que aparece a menor temperatura (alrededor de 650°-660°C) corresponde a un carbonato cálcico amorfo, que se genera durante el proceso de hidratación (El-Jazairi y Illston, 1977; Bukowsky y Berger, 1979). Este carbonato se descompone a menores temperaturas que la calcita, por lo que aparecen en el termograma dos picos diferentes. Debido a esta falta de cristalinidad, la única especie que aparece en los difractogramas de rayos X (4.4.1.1) es la calcita (Dweck et al., 2000).

En cuanto a los resultados obtenidos mediante termogravimetría, estos se proporcionan en las Figuras 4.112-4.122.

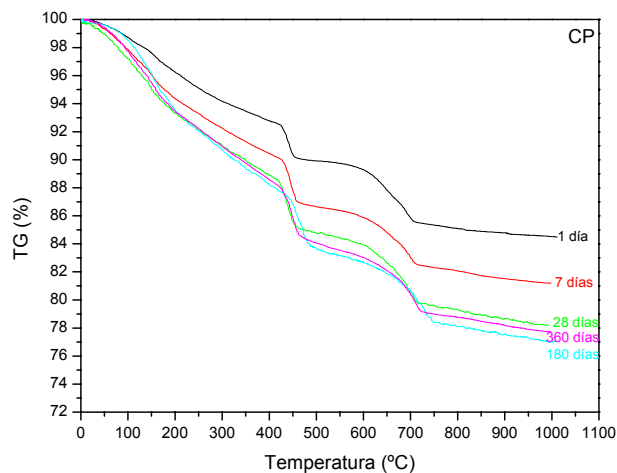
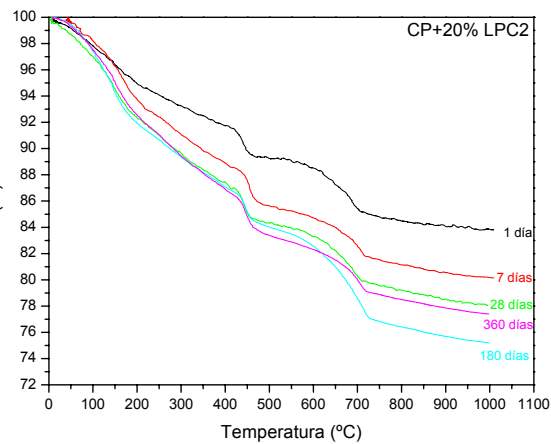
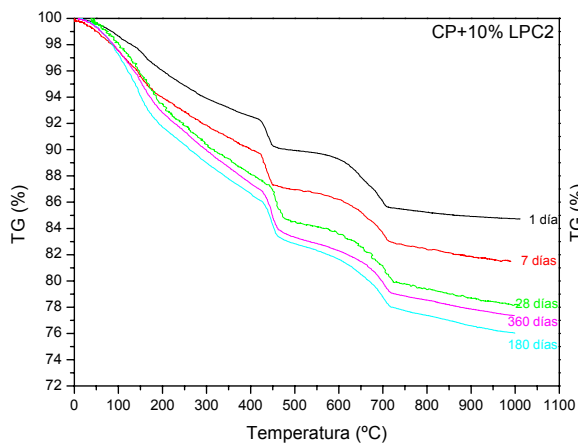
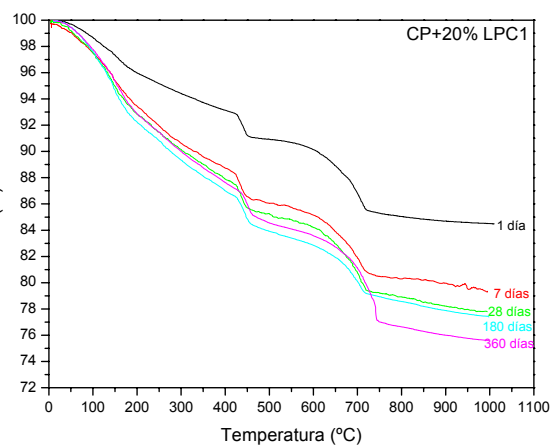
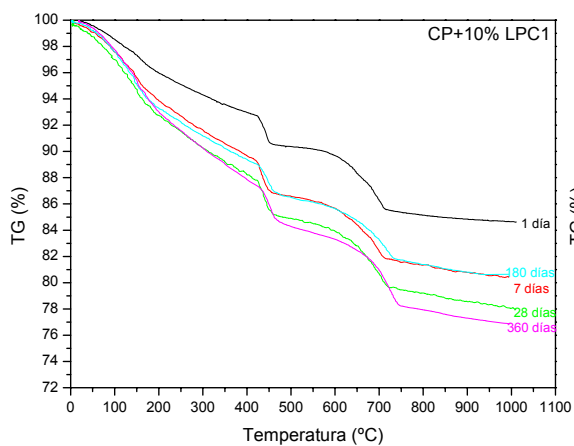
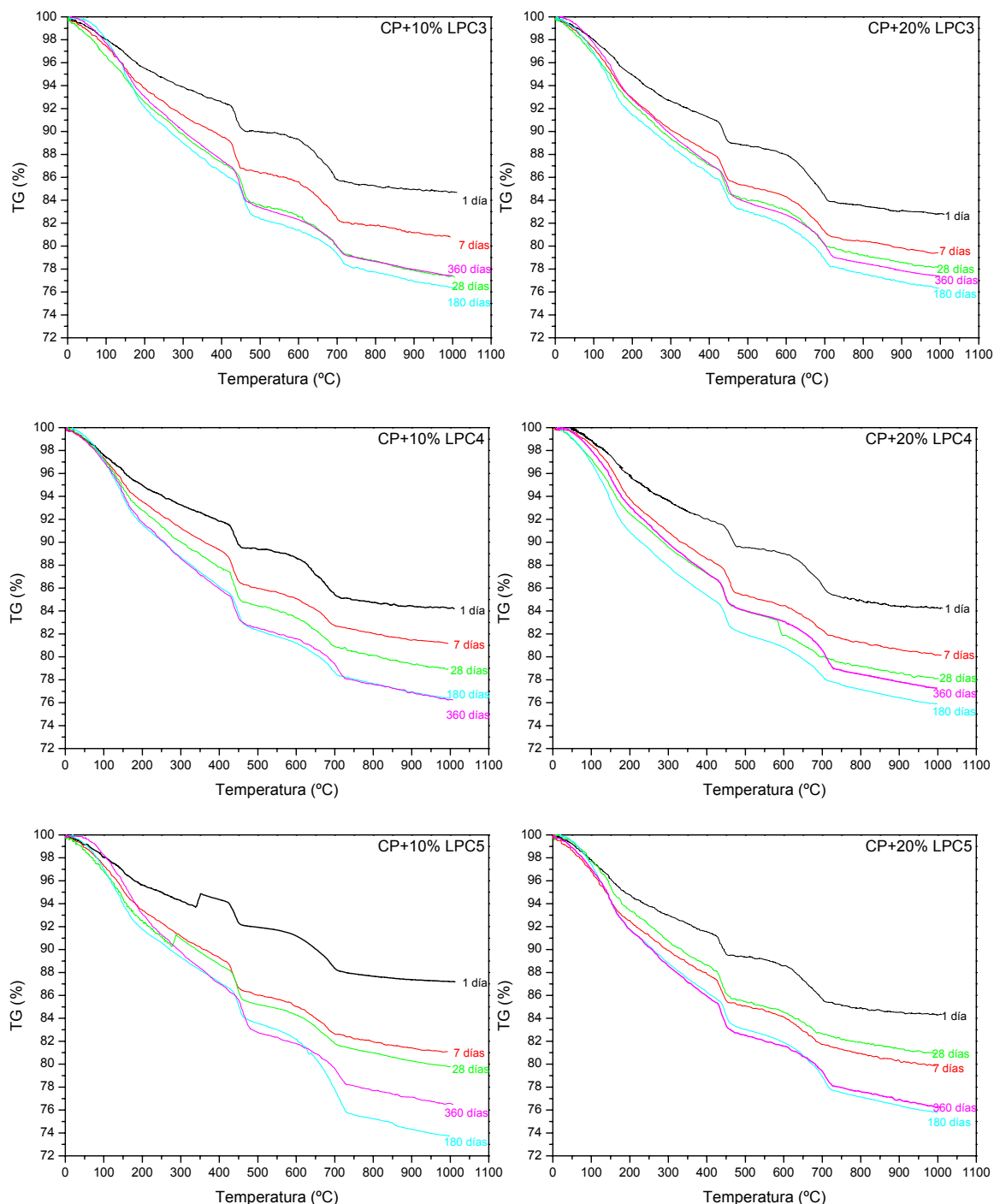


Figura 4.112. Resultados de termogravimetría de la pasta de cemento patrón a las distintas edades de curado.



Figuras 4.113 (arriba izqda.), 4.114 (arriba dcha.), 4.115 (abajo izqda.) y 4.116 (abajo dcha.). Resultados de termogravimetría las pastas al 10% y 20% de los lodos LPC1 y LPC2, respectivamente.





Figuras 4.117 (arriba izqda.), 4.118 (arriba dcha.), 4.119 (centro izqda.), 4.120 (centro dcha.), 4.121 (abajo izqda.) y 4.122 (abajo dcha.). Resultados de termogravimetría las pastas al 10% y 20% de los lodos LPC3, LPC4 y LPC5, respectivamente.

La pérdida de peso que corresponde al agua total combinada químicamente (ver apartado 4.3.2.3), se calcula en el intervalo entre 100° y 400°C, y se recopilan en la tabla 4.29 y la Figura 4.123.

Agua combinada (%)	1 día	7 días	28 días	180 días	360 días
CP	5,95	7,42	8,28	10,32	9,17
CP+ 10% LPC1	5,59	7,90	8,78	8,19	9,90
CP+ 20% LPC1	5,55	8,82	9,84	10,65	9,92
CP+ 10% LPC2	6,12	7,50	10,03	10,62	10,13
CP+ 20% LPC2	6,32	9,35	9,60	10,33	10,67
CP+ 10% LPC3	5,48	7,94	9,33	11,69	10,24
CP+ 20% LPC3	6,86	9,11	9,72	10,61	10,54
CP+ 10% LPC4	5,59	8,04	9,45	11,05	10,24
CP+ 20% LPC4	6,91	9,94	10,02	11,57	10,72
CP+ 10% LPC5	3,69*	8,10	8,16	9,93	11,21
CP+ 20% LPC5	6,26	8,92	9,06	11,17	11,11

Tabla 4.29. Agua total combinada químicamente obtenida mediante análisis termogravimétrico.

\*Este valor es anormalmente bajo, y no será considerado, debido a que en el ensayo de termogravimetría se produjo una fluctuación del peso, y no se pudo calcular correctamente.

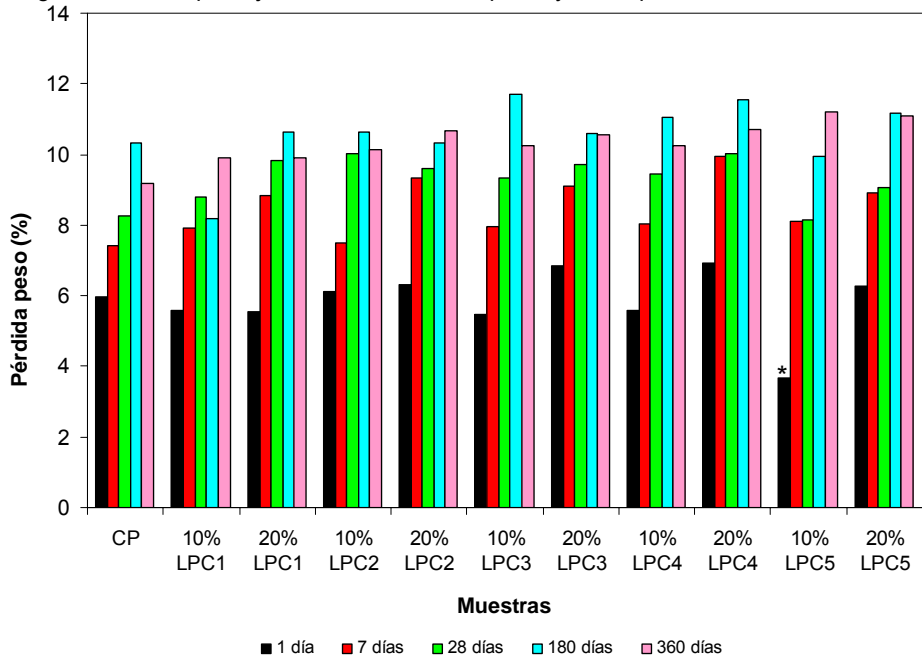


Figura 4.123. Representación gráfica de los datos obtenidos para la pérdida de peso debida al agua total combinada químicamente.

De manera general, se detecta una mayor pérdida de peso a partir de los 7 primeros días, en las pastas que contienen la adición del 10% y el 20% de los lodos calcinados, ya que la reacción puzolánica genera más cantidad de fases hidratadas, lo que hace que la pérdida de peso aumente. Estos resultados confirman lo obtenido en el sistema lodo calcinado/cal.

Además de la pérdida de peso que corresponde al agua total combinada, en las probetas de pasta de cemento que contienen una adición puzolánica, es importante determinar la cantidad de portlandita presente en cada una de las pastas, ya que este dato proporciona una medida del desarrollo de la reacción puzolánica. La cantidad de portlandita (CH) que se obtiene para cada pasta y cada edad de reacción se representa en la Figura 4.124.

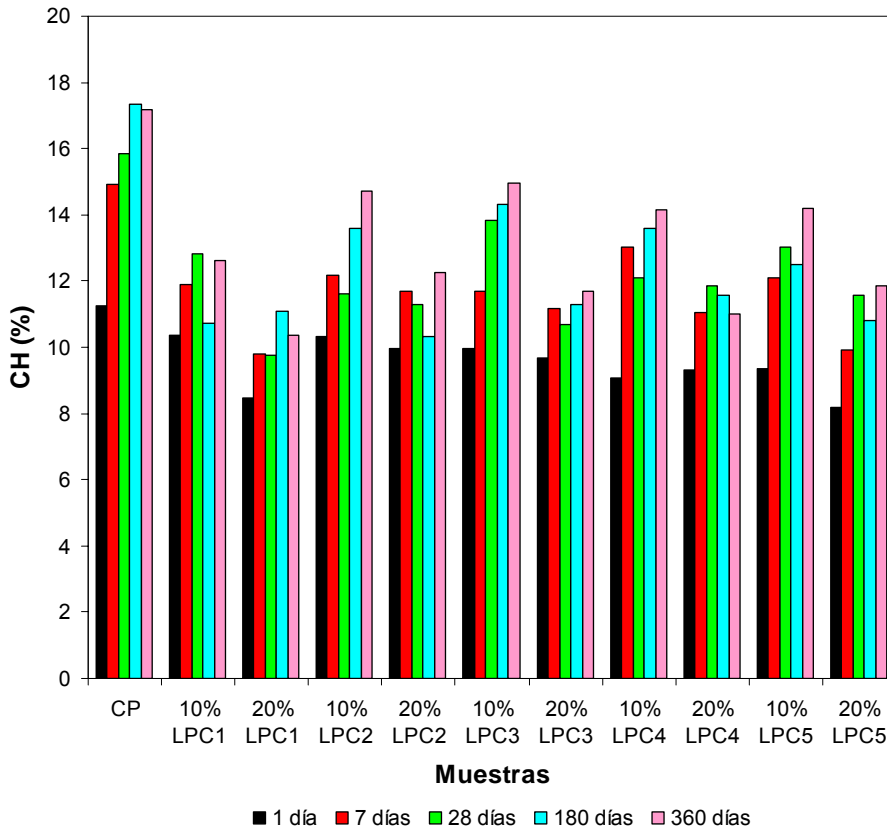


Figura 4.124. Cantidad de portlandita presente en las pastas.

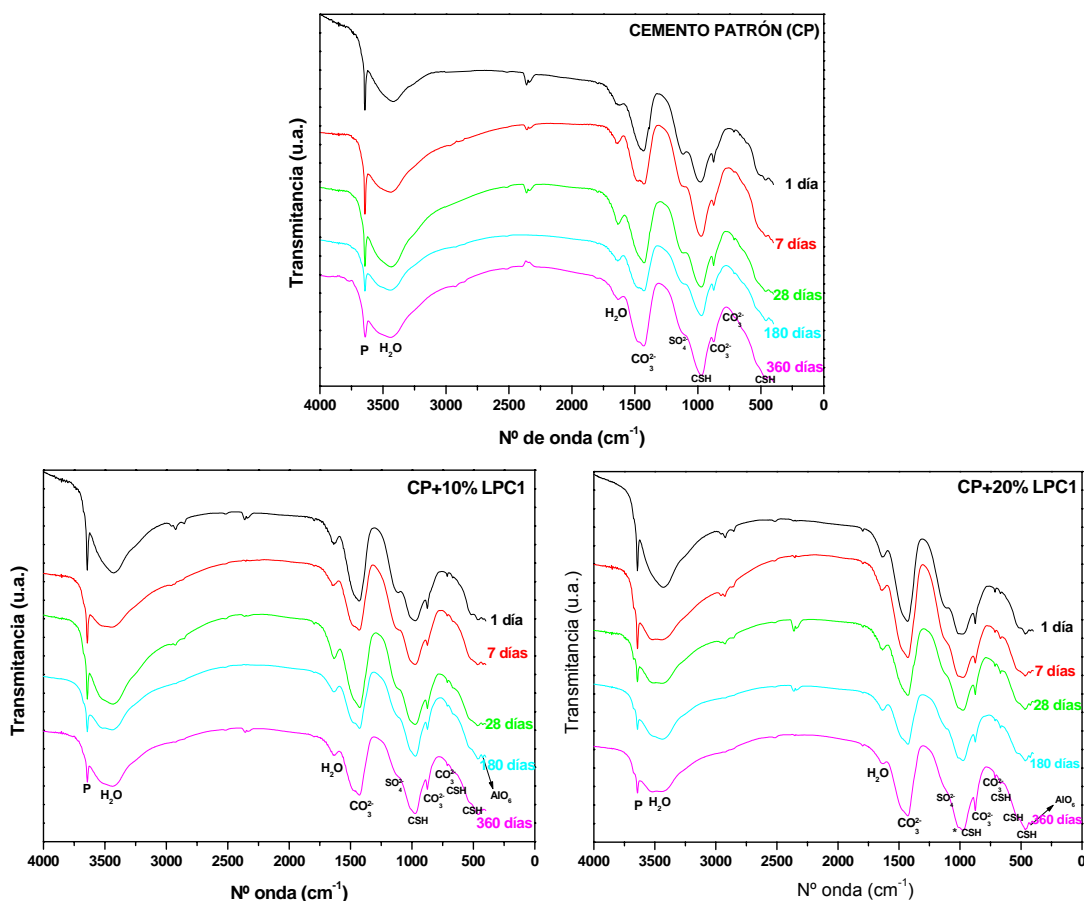
A la vista de la Figura 4.124, destacan dos fenómenos; por un lado, el aumento de la cantidad de portlandita con el tiempo de reacción, ya que según avanza el tiempo, las reacciones de hidratación se van desarrollando; y por otro lado que el porcentaje de  $\text{Ca(OH)}_2$  en las matrices de cemento, disminuye con la incorporación de lodo calcinado, tanto más cuanto mayor es el porcentaje añadido. Esta disminución, como era de esperar, es más elevada cuando se adiciona la cantidad del 20%.

De todas las condiciones de activación, el lodo LPC1, es decir, el lodo calcinado a  $700^\circ\text{C}$  y 2 horas de permanencia en el horno, es el más activo, ya que muestra una mayor disminución en el contenido de portlandita con respecto a otras condiciones de trabajo. Estos resultados están en concordancia con lo obtenido para el estudio de la actividad puzolánica (ver apartado 4.3.1).

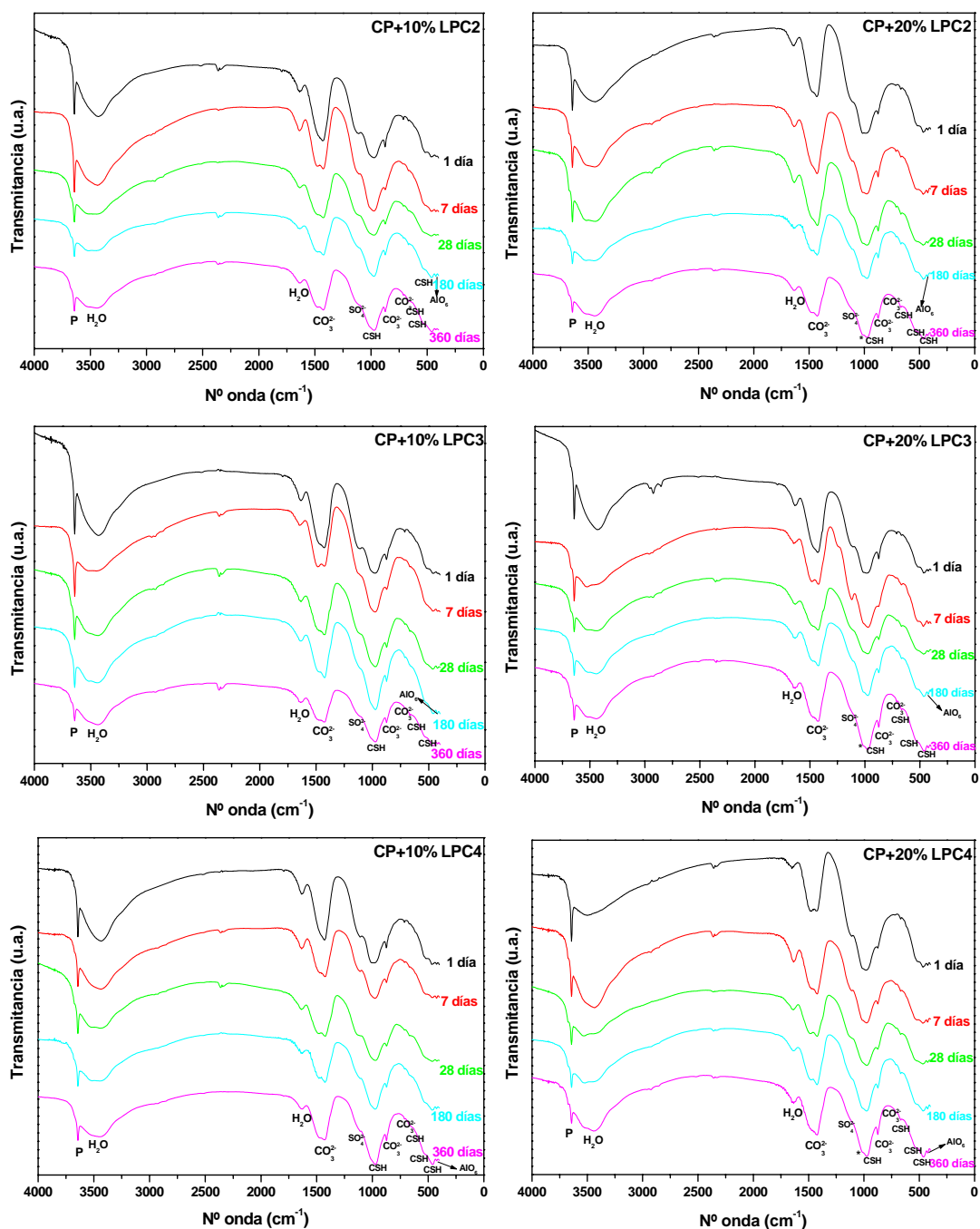
#### 4.4.1.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

Por último, como técnica complementaria para la caracterización de los productos hidratados, se llevó a cabo el estudio de los mismos mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, que proporciona información acerca de los grupos funcionales presentes en las nuevas fases formadas.

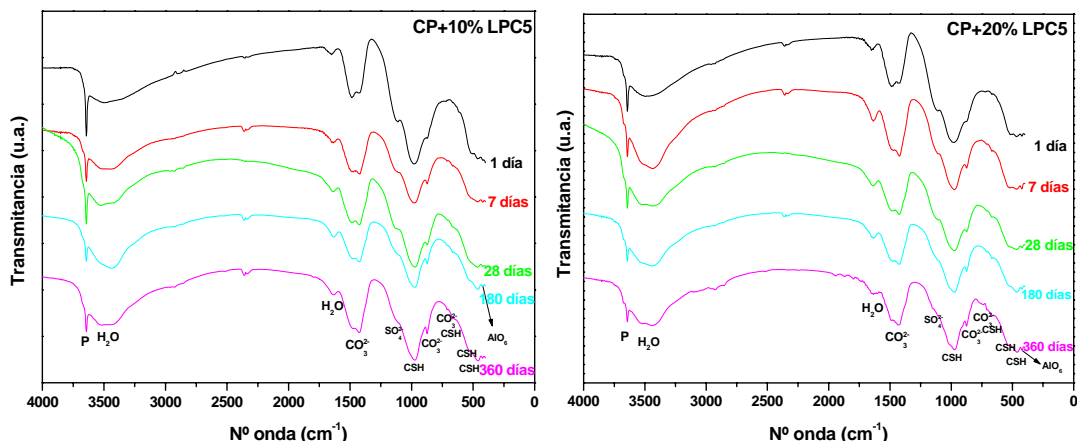
Los resultados obtenidos, para el cemento patrón y las dos adiciones (10% y 20%) de los distintos lodos calcinados, se representan en las Figuras 4.125-4.135.



Figuras 4.125 (arriba), 4.126 (abajo izqda.) y 4.127 (abajo dcha.). Espectros de FTIR del cemento patrón, y las adiciones del 10% y el 20% de LPC1, respectivamente.



Figuras 4.128 (arriba izqda.), 4.129 (arriba dcha.), 4.130 (centro izqda.), 4.131 (centro dcha.), 4.132 (abajo izqda.) y 4.133 (abajo dcha.). Espectros de FTIR de las adiciones del 10% y el 20% de LPC2, LPC3 y LPC4, respectivamente.



Figuras 4.134 (izqda.) y 4.135 (dcha.). Espectros de FTIR de las adiciones del 10% y el 20% de LPC5 al cemento.

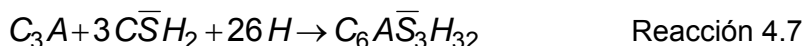
Los espectros obtenidos muestran la banda de absorción de la portlandita a  $3642\text{ cm}^{-1}$  (Vázquez, 1976; Mollah et al., 2000; Trezza y Lavat, 2001; Stepkowska et al., 2004). Esta banda se repite para todas las edades y adiciones, de la misma manera que las bandas correspondientes al agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), tanto de tensión en torno a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , como de deformación, alrededor de  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Esto hace pensar en la formación de compuestos hidratados. La banda ancha alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , engloba el agua de hidratación correspondiente a los geles CSH, los aluminatos cálcicos hidratados, además de las vibraciones de los grupos  $\text{OH}^-$  estructurales y las vibraciones  $\text{OH}---\text{OH}$  de los compuestos tipo hidrotalcita (Abelló i Cros, 2005).

Las bandas a  $1795$ ,  $1470$ ,  $1430$ ,  $873$  y  $711\text{ cm}^{-1}$ , o al menos parte de ellas, aparecen en todos los casos, y corresponden a las tensiones y deformaciones del enlace C-O en el grupo carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Este carbonato se debe, fundamentalmente, a la carbonatación de la portlandita por parte del  $\text{CO}_2$  atmosférico, ya que las muestras han estado en contacto con el aire.

Los geles CSH dan lugar a las absorciones que aparecen a números de onda  $970$ ,  $667$ ,  $530$ ,  $464$  y  $455\text{ cm}^{-1}$ , y se deben a las tensiones y deformaciones de los enlaces Si-O en los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  (Vázquez, 1976; Yu et al., 1999; Hidalgo et al., 2007).

En la mayoría de las adiciones y edades estudiadas, se repite la banda de absorción en torno a  $1114\text{ cm}^{-1}$ , que puede ser debida a la vibración de los grupos sulfato del yeso ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), que se adiciona al cemento como regulador de fraguado, y no a la ettringita (expresado en la notación del cemento  $\text{C}_3\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{32}$ ), ya que este compuesto se descompone a partir de  $100^\circ\text{C}$ , y las pastas de cemento se secaron a  $105^\circ\text{C}$  durante 24 horas, por lo que este compuesto no puede estar presente.

La ettringita se forma por la reacción del aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) con el yeso añadido al cemento Pórtland como regulador del fraguado, según la reacción 4.7.



La presencia de yeso se confirma en el análisis químico (apartado 3.2.1), por lo que aparece esta banda de absorción.

Otra de las bandas que se repite en todos los casos, tanto en el cemento patrón, como en todas las adiciones, aunque no se observa claramente para todas las edades, es la debida a la vibración del enlace Al-O ( $424\text{ cm}^{-1}$ ), del aluminio en unidades  $\text{AlO}_6$ , es decir, de coordinación octaédrica asociada a fases hexagonales (Trezza y Lavat, 2001), como en el caso de los aluminatos cálcicos hidratados,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  y  $\text{C}_2\text{AH}_8$ .

Alrededor de  $1015\text{ cm}^{-1}$ , se detecta otra banda, marcada en los espectros como \*, que se observa sólo en las adiciones del 20% (excepto en el caso del 20% de LPC5), correspondiente con las vibraciones de los grupos  $\text{AlO}_6$  de los aluminatos hidratados (Trezza y Lavat, 2001), o bien a una vibración del grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  de las hidrotalcitas (Cavani et al., 1991). Aparece en las adiciones del 20% porque, como se indicaba en DRX, estas condiciones favorecen la formación de los aluminatos.

Esta técnica confirma los resultados obtenidos por los métodos anteriores descritas en los apartados 4.4.1.1 a 4.4.1.3 (DRX, SEM/EDX, ATD/TG), ya que identifica la presencia de los grupos funcionales asociados a los distintos productos hidratados.



#### 4.4.2. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LAS PASTAS CON ADICIÓN

En este apartado se estudia como afecta al comportamiento reológico de las pastas de cemento Pórtland, la adición de los lodos calcinados a diferentes condiciones de activación y porcentajes.

La reología es la ciencia que estudia la fluidez y deformación de la materia, y por tanto, su consideración en las pastas de cemento es necesaria para determinar la trabajabilidad y consistencia de las mismas.

El uso de reómetros permite definir la fluidez de los sistemas cementantes en función de parámetros como la viscosidad o el esfuerzo de cizalla umbral (Banfill, 1981; 1994; 2003; 2006; Banfill et al., 1991; 2007).

Los ensayos reológicos que se realizan sobre las pastas de cemento consisten en aplicar una elevada velocidad de cizalla, para romper los flóculos formados en la hidratación de los granos de cemento. Posteriormente se disminuye la velocidad de cizalla, velocidad angular del rotor, de forma que se determina la variación del esfuerzo de cizalla.

Normalmente, y de acuerdo con la mayoría de los autores, el comportamiento reológico de las pastas de cemento se ajusta al modelo de Bingham, que se describe según la ecuación 4.3.

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\varphi}^b \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Donde:

$\tau$ , representa el esfuerzo de cizalla;

$\tau_0$ , es el esfuerzo de cizalla umbral;

$\mu$ , es la viscosidad plástica, parámetro que indica el número y dimensiones de los flóculos;

y  $\dot{\varphi}^b$ , es la velocidad de cizalla.

Sin embargo otros autores (Tattersall y Banfill, 1983) indican otros modelos diferentes que pueden describir el comportamiento reológico de las pastas de cemento, como los modelos de Ostwald de Waele (Ecuación 4.4), de Casson (Ecuación 4.5) o el de Herschel-Buckley (Ecuación 4.6), que se describen a continuación:

$$\tau = K \dot{\varphi}^n \quad \text{Ecuación 4.4}$$

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta \dot{\varphi}} \quad \text{Ecuación 4.5}$$

$$\tau = \tau_0 + a \dot{\varphi}^b \quad \text{Ecuación 4.6}$$

donde K, a y b son constantes, n es la viscosidad aparente y  $\eta$  es la velocidad plástica.

Para determinar los parámetros reológicos de las pastas de cemento tanto con la adición de los lodos calcinados (10% y 20%), como las pastas de cemento patrón, se prepararon dichas pastas con una relación agua/sólido de 0,5. Una vez realizadas las pastas se introducen en el reómetro, descrito en el apartado 3.1.11.

Los resultados una vez que las pastas se sometieron al método de ensayo en el reómetro, se representan en la Figura 4.136.

En este caso las curvas se ajustan al modelo de Herschel-Buckley, es decir, a la ecuación 4.6. Los resultados obtenidos de los valores de esfuerzo de cizalla umbral, una vez ajustadas las curvas, aparecen en la tabla 4.30, donde se refleja también el valor de  $R^2$ , que representa la desviación estándar del ajuste, ofreciendo una medida de la bondad del mismo.

Se observa como la adición de los distintos lodos calcinados aumenta de manera significativa el valor del esfuerzo de cizalla umbral ( $\tau_0$ ). Este aumento es mayor cuando se utilizan las adiciones del 20%, siendo el lodo calcinado que presenta un peor comportamiento reológico el LPC5, produciendo un esfuerzo de cizalla umbral de 181,75 Pa, es decir, se genera un mayor número de flóculos, y éstos se unen con fuerzas de interacción más fuertes que en el resto de los lodos.

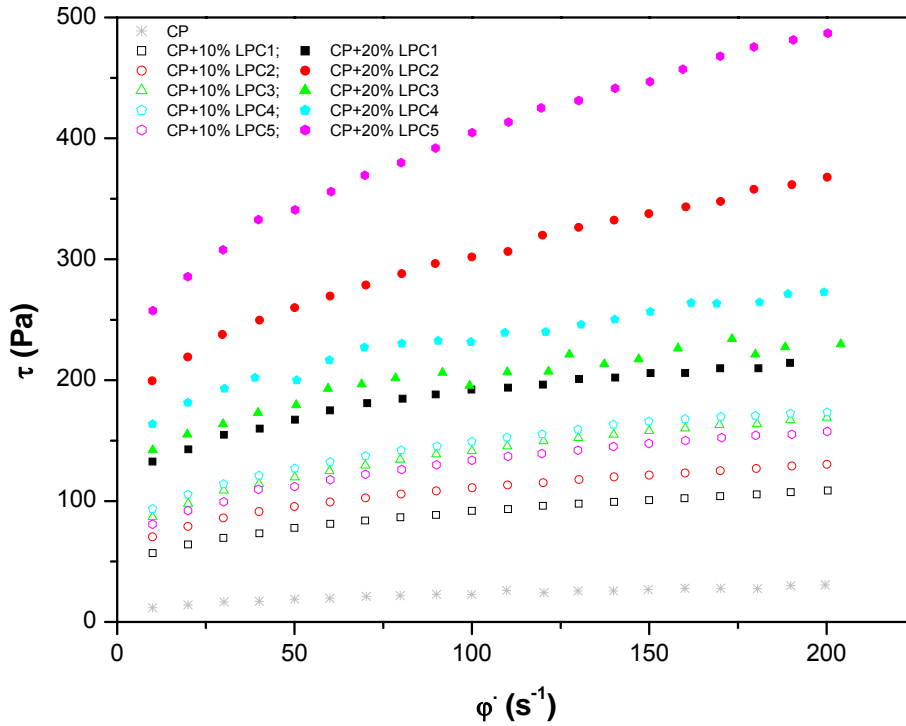


Figura 4.136. Curvas de flujo de las pastas de cemento con y sin adición de los lodos calcinados.

MUESTRA	$\tau_0$ (Pa)	$R^2$
CP	4,61	0,9843
CP+10% LPC1	29,86	0,9996
CP+20% LPC1	47,81	0,9959
CP+10% LPC2	32,04	0,9998
CP+20% LPC2	155,06	0,9987
CP+10% LPC3	42,15	0,9992
CP+20% LPC3	138,28	0,9975
CP+10% LPC4	38,80	0,9981
CP+20% LPC4	113,62	0,9956
CP+10% LPC5	40,69	0,9987
CP+20% LPC5	181,76	0,9852

Tabla 4.30. Valores de esfuerzo de cizalla umbral para cada pasta.

Cuando se utilizan las adiciones del 10% de lodos calcinados, el esfuerzo de cizalla umbral aumenta progresivamente con la temperatura de calcinación, a

excepción del lodo LPC5, que presenta un comportamiento intermedio. La adición del 20% de dichos lodos no genera una tendencia clara en cuanto a su relación con las condiciones de calcinación, aunque si se observa que el lodo que presenta un menor  $\tau_0$  es el LPC1, mientras que el lodo LPC5 es el de mayor valor, como se ha comentado anteriormente, dentro de las adiciones del 20%.

Teniendo en cuenta estos datos, cuando se añade a las pastas de cemento Pórtland un 10% en peso del lodo LPC1, se obtienen los mejores resultados de esfuerzo de cizalla umbral, y por tanto, una mejor trabajabilidad.

La posible explicación a este fenómeno es la mayor demanda de agua de consistencia normal que se produce en las pastas al añadir una puzolana. Los cementos mezcla demandan significativamente más agua que el cemento Pórtland puro, debido tanto a la reacción de hidratación del clinker Pórtland como a la reacción puzolánica entre la adición activa (metacaolín) y el hidróxido cálcico generado durante la reacción de hidratación (Badogiannis et al., 2005). En este caso, en los lodos calcinados debido a la gran finura de los mismos, así como su estrecha distribución de tamaños de partículas, se produce un aumento de la demanda de agua (Badogiannis et al., 2005). En el apartado 4.2.2.2.2 se estudió el tamaño de partícula de los lodos calcinados mediante granulometría láser, en la que se recogía como al aumentar las condiciones de calcinación, disminuía el tamaño de partícula, cuya distribución se centraba en tamaños de 5  $\mu\text{m}$ .

Por otro lado, no hay que olvidar que también el óxido de calcio presente en los lodos calcinados, (aumenta con el incremento de las condiciones de calcinación), tiene una gran avidez por el agua, para dar lugar el correspondiente hidrato (hidróxido cálcico); lo que supondría un consumo de agua adicional a la reacción de hidratación y puzolánica comentada anteriormente.

En resumen, es previsible pensar que estas tres reacciones aumenten la demanda de agua de la pasta de cemento mezcla, tanto más cuanto mayores sean las condiciones de activación y el contenido de lodo calcinado en la mezcla, con el consecuente aumento del esfuerzo de cizalla umbral de las pastas al trabajar con una relación agua/matriz cementante constante.

### **4.4.3. INFLUENCIA DE LOS LODOS CALCINADOS EN LAS RESISTENCIAS MECÁNICAS**

Una vez evaluada la cinética de reacción de las matrices mezcla a base de cemento Pórtland, así como su comportamiento reológico, la siguiente etapa consiste en evaluar estos parámetros en las propiedades técnicas, por su repercusión en el comportamiento final de las nuevas matrices elaboradas con este tipo de residuos industriales. Para este caso concreto, los estudios se centran en las resistencias a compresión, por ser éstas las únicas recogidas en la normativa vigente, donde se especifican las diferentes categorías resistentes para la fabricación de cementos comerciales.

También, es importante resaltar que para determinar esta resistencia mecánica se elaboraron (como se ha comentado anteriormente) probetas prismáticas de pasta, de dimensiones 1x1x6 cm, realizadas como se describe en el apartado 3.1.11 ya que no existe en la actualidad normativa que describa este tipo de matrices. Las actuales se refieren a matrices de morteros de cemento cuyo comportamiento puede ser diferente.

En las Figuras 4.137 a la 4.141 se representa la evolución de la resistencia a compresión para las distintas pastas con la adición de un 10% y un 20% de los lodos calcinados a diferentes temperaturas de activación (LPC1-LPC5), respecto a la resistencia que presenta el cemento patrón a las distintas edades de curado (1, 7, 28, 180 y 360 días).

En las gráficas se dibuja el incremento de resistencias de los cementos mezcla con respecto a la pasta de cemento patrón (CP). El patrón se representa como el eje x, es decir, un incremento del 0%.

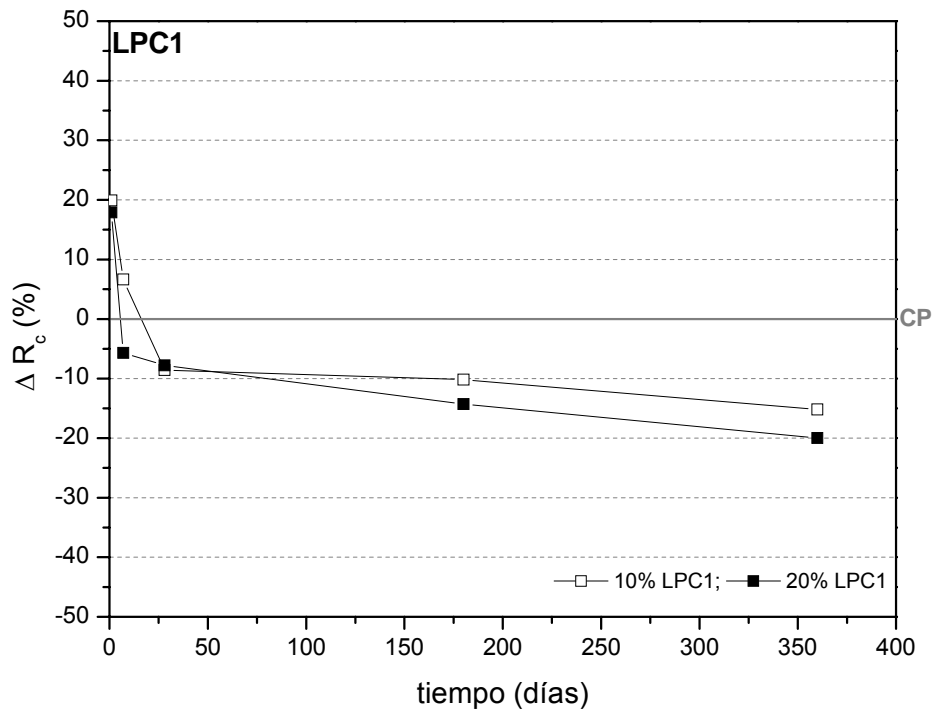


Figura 4.137. Ganancia de resistencia con la adición del lodo calcinado a 700°C durante 2 horas (LPC1).

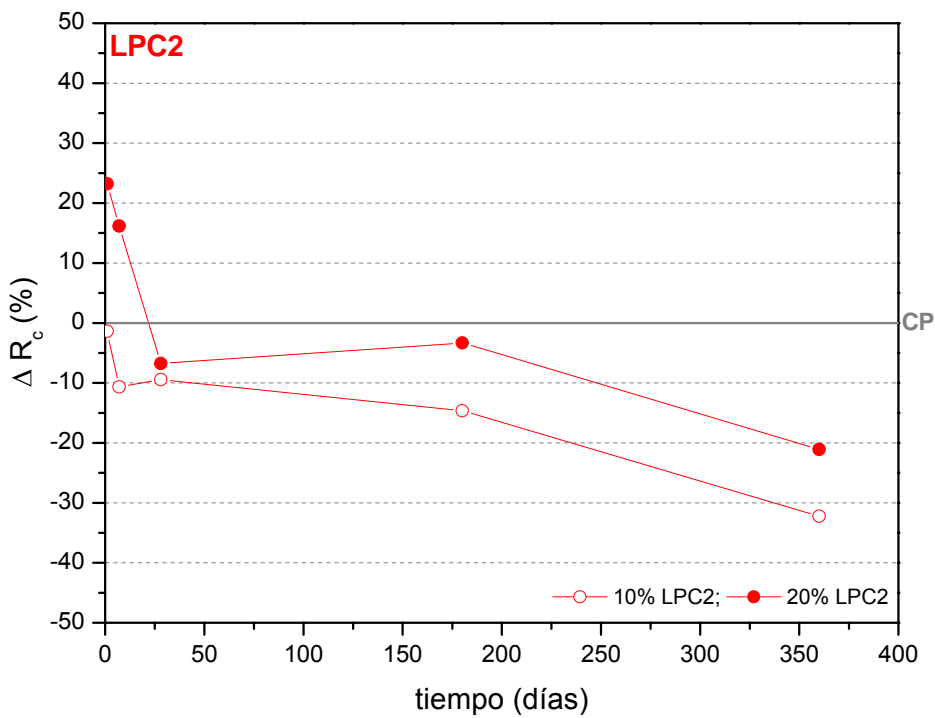


Figura 4.138. Ganancia de resistencia con la adición de LPC2 (700°C, 5 horas).

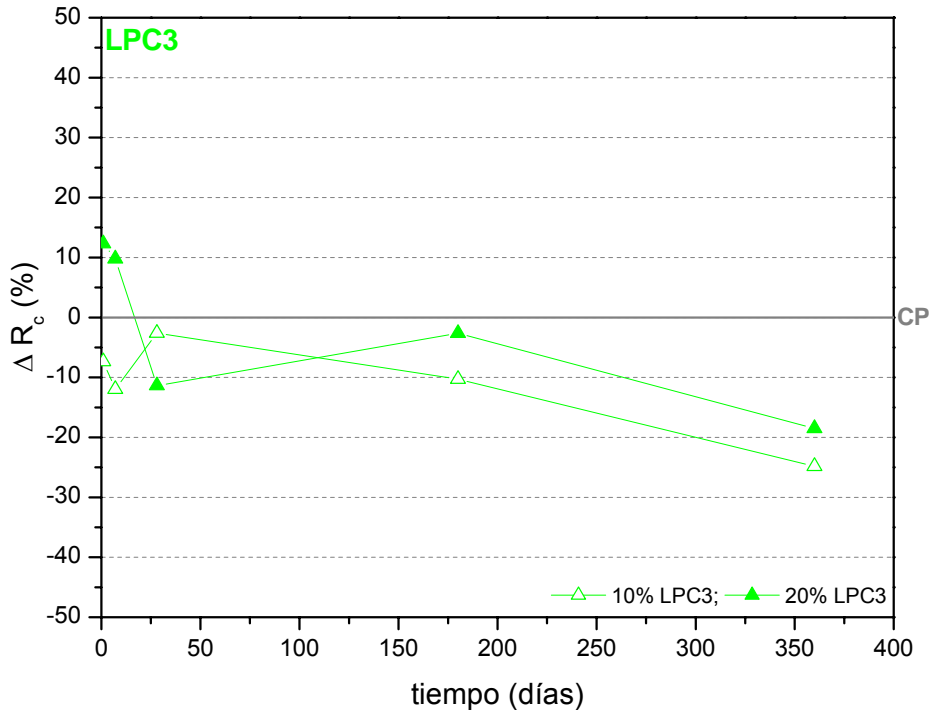


Figura 4.139. Ganancia de resistencia con la adición del lodo calcinado a 750°C durante 2 horas (LPC3).

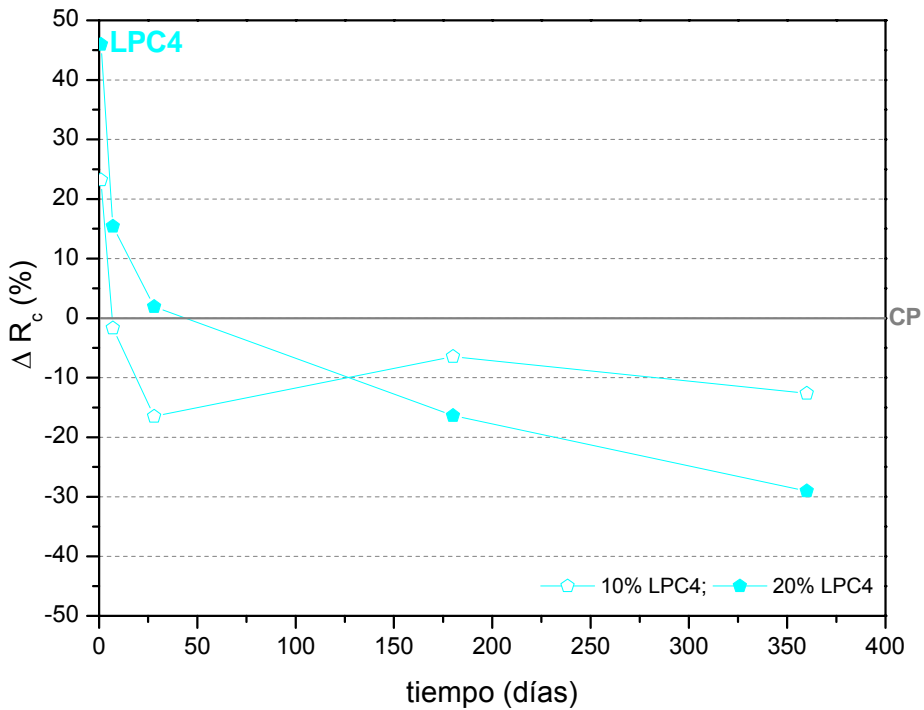


Figura 4.140. Ganancia de resistencia respecto al patrón con la adición de LPC4 (750°C, 5 horas).

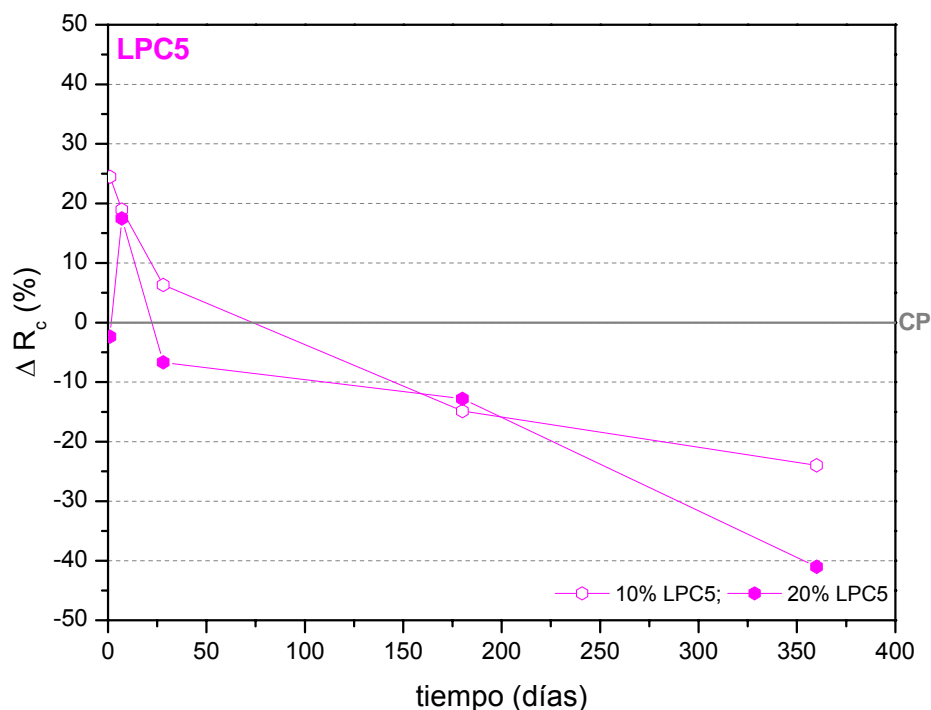


Figura 4.141. Ganancia de resistencia con la adición de LPC5 (800°C, 2 horas).

A la vista de los resultados obtenidos, no hay conclusiones evidentes ni sobre la influencia de la temperatura de activación, ni sobre los contenidos de producto calcinado incorporado, en el comportamiento del cemento mezcla. Esto puede deberse a las dimensiones tan reducidas de las probetas fabricadas, que son muy sensibles a cualquier variación en los resultados. Sin embargo, en términos generales, se puede apreciar una tendencia de disminución de los valores de resistencias a compresión con el tiempo de curado para todas las pastas con productos calcinados analizados.

A pesar de estos incrementos negativos en las resistencias, se distinguen, para todos los casos, dos etapas bien diferenciadas:

- 1) De 1 a 7 días de hidratación: los incrementos de los cementos con los lodos calcinados, con respecto al patrón son positivos; esto quiere decir que la incorporación de estos productos activos mejora las resistencias a compresión con respecto a las pastas de cemento de referencia.



- 2) Tiempos de curado superiores a 7 días: la sustitución de cemento Pórtland por lodo de papel activado reduce progresivamente esta propiedad con el tiempo de hidratación.

Tampoco se observa claramente una tendencia respecto a los contenidos de producto calcinado (10% y 20%) en la evolución de las resistencias a compresión. Sin embargo, un estudio más detallado, parece indicar que los productos calcinados a más baja temperatura (excepto el LPC1), el porcentaje del 20% tiene una influencia menos negativa que las correspondientes pastas con un 10% de sustitución; pero que esta tendencia se invierte para los productos calcinados en condiciones más severas (LPC4 y LPC5).

La posible justificación de este comportamiento de los lodos calcinados en la evolución de las resistencias a compresión con el tiempo de reacción puede atribuirse a varios efectos solapados, los cuales en unos momentos determinados pueden ser prioritarios con respecto a los otros:

De forma general, se mejora la resistencia a compresión frente a la resistencia obtenida por el cemento patrón a primeras edades de reacción. Esto se debe a que los lodos calcinados contienen en su composición carbonato cálcico (apartados 4.2.2.3.1 y 4.2.2.3.3), que actúa como filler calizo durante la hidratación de las pastas de cemento. Es bien conocido que el filler calizo acelera tanto la reacción de hidratación del  $C_3S$  como del  $C_3A$  (Ingram y Daugherty, 1992; Gonzáles de la Cotera, 1997; Heikal et al., 2000), lo que se transforma en un aumento de resistencia a primeras edades.

Pasados los primeros días de hidratación (7 días) se observa el descenso de resistencia frente al cemento patrón. De nuevo la explicación podría estar en la actuación de los lodos calcinados como filler calizo, ya que la presencia de importantes cantidades de caliza en los lodos disminuye la reacción puzolánica, por lo que las resistencias a compresión se reducen (Heikal et al., 2000). Sí además se tiene en cuenta que el cemento Pórtland utilizado para la confección de las pastas no tiene un alto contenido en aluminato tricálcico (<10%, apartado 3.2.1), hace que las resistencias disminuyan a medio y largo plazo con respecto a la matriz de referencia, como se refleja en la bibliografía

consultada sobre cementos con calizas (González de la Cotera, 1997; Felekoglu et al., 2006).

Por otra parte y como efecto adicional, al aumentar las condiciones de calcinación, el porcentaje de carbonato cálcico presente disminuye (apartado 4.2.2.3.3), por lo que los lodos alcanzan mayor contenido en óxido de calcio. Así, durante la hidratación de las pastas, sobre todo en el caso del lodo calcinado a 800°C durante 2 horas (LPC5), se produce la reacción de hidratación de dicho óxido cálcico, para originar hidróxido cálcico o portlandita, compuesto que no presenta propiedades hidráulicas, lo que puede repercutir en un descenso de las resistencias a compresión, como se refleja claramente en las figuras 4.140 y 4.141, donde las pastas con un 20% tiene una mayor influencia negativa en las resistencias que las pastas con el 10% de sustitución.

Otro de los posibles efectos que puede repercutir de manera negativa en el desarrollo de las resistencias mecánicas, es la mayor demanda de agua que se produce al aumentar las condiciones de calcinación, como se explica de forma detallada en el apartado 4.2.2. Al utilizar para todas las pastas realizadas una relación agua/mezcla constante, de 0,5, es posible que no exista suficiente agua en el medio, y que la hidratación de los compuestos anhidros presentes en el cemento Pórtland, no se lleve a cabo de manera completa.

#### **4.4.4. INFLUENCIA DE LOS LODOS CALCINADOS EN LA MICROPOROSIDAD DE LAS PASTAS CON ADICIÓN**

Es bien conocido que la incorporación de adiciones activas al cemento tiene una relación directa con las propiedades técnicas de estos nuevos cementos Pórtland. Uno de los aspectos más importantes es la influencia de estas adiciones sobre la microporosidad de las nuevas matrices cementantes (Hewlett, 2001).

Las causas principales de la variación de la porosidad son la relación agua/cemento (que en este caso se mantiene constante), el grado de hidratación (Frías y Cabrera, 2000) y la influencia de la reacción puzolánica (Frías y Sánchez de Rojas, 2005). La hidratación del cemento Pórtland y la reacción puzolánica causan la disminución de la porosidad de las pastas de cemento con adición. Sin embargo, la contribución de la reacción puzolánica en el proceso de rellenar los espacios, se vuelve más importante a medida que avanza la hidratación. El relleno de estos huecos con productos de hidratación incrementa la resistencia y la durabilidad de las pastas de cemento Pórtland con adición (Çolak, 2003).

La porosidad de las pastas se determina mediante porosimetría de mercurio, técnica descrita en el apartado 3.1.9.

La tabla 4.31 y la Figura 4.142, recogen la porosidad total de las pastas de cemento con la adición del 10% y el 20% de los distintos lodos calcinados, además de la porosidad total de la pasta de cemento Pórtland que se toma de referencia, denominada cemento patrón (CP).

<b>POROSIDAD TOTAL (%)</b>	<b>1 día</b>	<b>7 días</b>	<b>28 días</b>	<b>180 días</b>	<b>360 días</b>
CP	35,44	27,18	26,45	22,20	20,06
CP+10%LPC1	35,42	29,52	26,57	24,48	21,47
CP+20%LPC1	33,71	24,34	22,64	20,76	18,77
CP+10%LPC2	36,07	29,43	25,47	21,99	21,25
CP+20%LPC2	33,58	23,40	22,59	20,11	18,88
CP+10%LPC3	35,72	29,47	25,50	21,50	21,17
CP+20%LPC3	31,30	22,91	21,13	20,01	18,20
CP+10%LPC4	33,23	26,18	24,52	21,42	20,57
CP+20%LPC4	31,24	22,46	21,93	20,42	19,57
CP+10%LPC5	36,39	27,31	24,15	21,47	21,49
CP+20%LPC5	35,26	24,88	22,15	20,16	17,67

Tabla 4.31. Datos de porosidad total obtenidos para las distintas pastas.

Transcurrido 1 día de hidratación, todas las pastas muestran una porosidad total similar, con una media de  $34,31 \pm 1,83\%$ , y valores entre 31 y 36%. Las pastas de menor porosidad total a esta edad son las realizadas con la adición de un 20% tanto para el LPC3 (lodo calcinado a  $750^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas) y LPC4 (lodo calcinado a  $750^{\circ}\text{C}$  durante 5 horas).

La porosidad total disminuye al aumentar el tiempo de hidratación en todos los casos, como se observa claramente en la tabla 4.31, llegándose a alcanzar valores entre 21,5 y 17,5% a los 360 días de reacción.

Es importante resaltar que no se aprecia una influencia directa entre las condiciones de calcinación y la porosidad total. Sin embargo, se minimiza esta propiedad con el incremento del porcentaje adicionado (de 10% al 20%)

Los cambios obtenidos en la porosidad total cuando se utilizan como adición los lodos calcinados no son muy significativos respecto a la pasta patrón, por lo que el uso de estos materiales como adiciones activas, no supondría un perjuicio para las pastas de cemento Pórtland en estas adiciones.

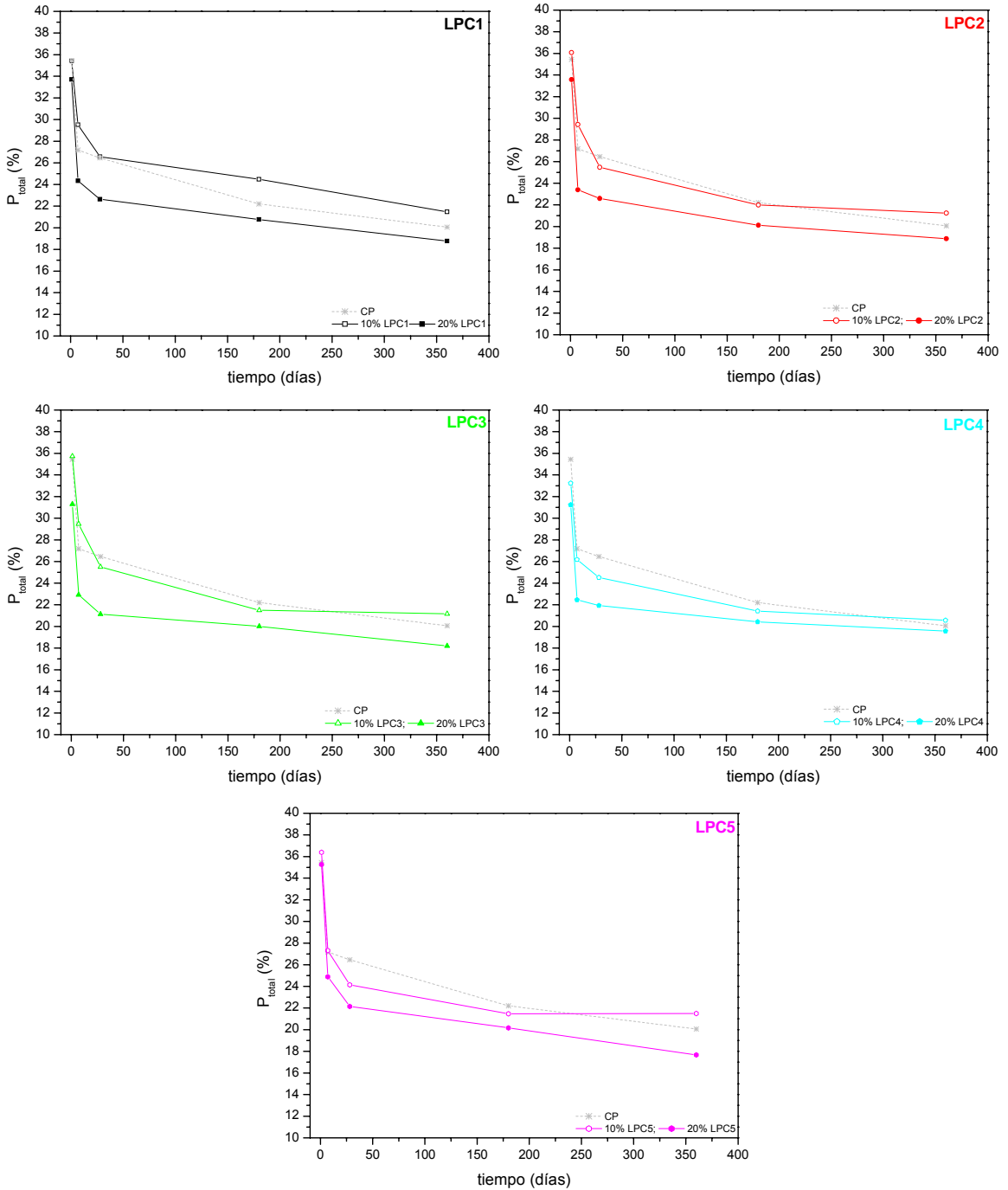


Figura 4.142. Porosidad total de las adiciones del 10 y el 20% de LPC.

Comúnmente y sobretodo en estos casos, para evaluar la influencia de las adiciones activas en la microporosidad de las pastas de cemento hay que recurrir a otros parámetros más sensibles, como es el caso del diámetro de

poro medio, que es un buen indicador de lo que está realmente ocurriendo en la red porosa (Taylor, 1997; Frías, 2006). Los valores obtenidos para todas las pastas estudiadas se recogen en la tabla 4.32, y en la Figura 4.143.

En general, al adicionar los distintos lodos calcinados, se produce una disminución del diámetro medio de poro, con algunas excepciones. Los tamaños más bajos se producen en la edad más larga de hidratación, es decir, 360 días, en la que se alcanza el mínimo diámetro de poro y valor de 22,2 nm.

Sin embargo, la máxima disminución de tamaño de poro respecto al diámetro alcanzado por la pasta de cemento patrón, se da a los 28 días de curado. Se relaciona con que a esta edad se logra la máxima actividad puzolánica para todos los lodos, a excepción del calcinado a 800°C durante 2 horas; por lo que se rellenan los huecos originados en la pasta con productos de hidratación generados durante dicha reacción puzolánica.

<b>DIÁMETRO MEDIO DE PORO (nm)</b>	1 día	7 días	28 días	180 días	360 días
CP	95,6	55,7	47,0	40,2	37,2
CP + 10% LPC1	84,9	40,9	37,3	34,2	30,3
CP + 20% LPC1	78,4	37,1	29,1	25,2	25,1
CP + 10% LPC2	97,5	43,2	36,9	30,1	32,0
CP + 20% LPC2	74,4	31,8	26,2	22,4	22,2
CP + 10% LPC3	102,6	46,8	37,8	30,6	37,7
CP + 20% LPC3	63,6	34,8	25,9	26,6	30,1
CP + 10% LPC4	76,8	37,4	37,9	34,9	36,8
CP + 20% LPC4	63,1	31,9	25,8	25,0	26,3
CP + 10% LPC5	82,0	41,7	37,9	36,2	39,6
CP + 20% LPC5	78,9	31,9	24,6	27,1	29,6

Tabla 4.32. Diámetro de poro medio para las distintas pastas con y sin adición durante el tiempo de curado.

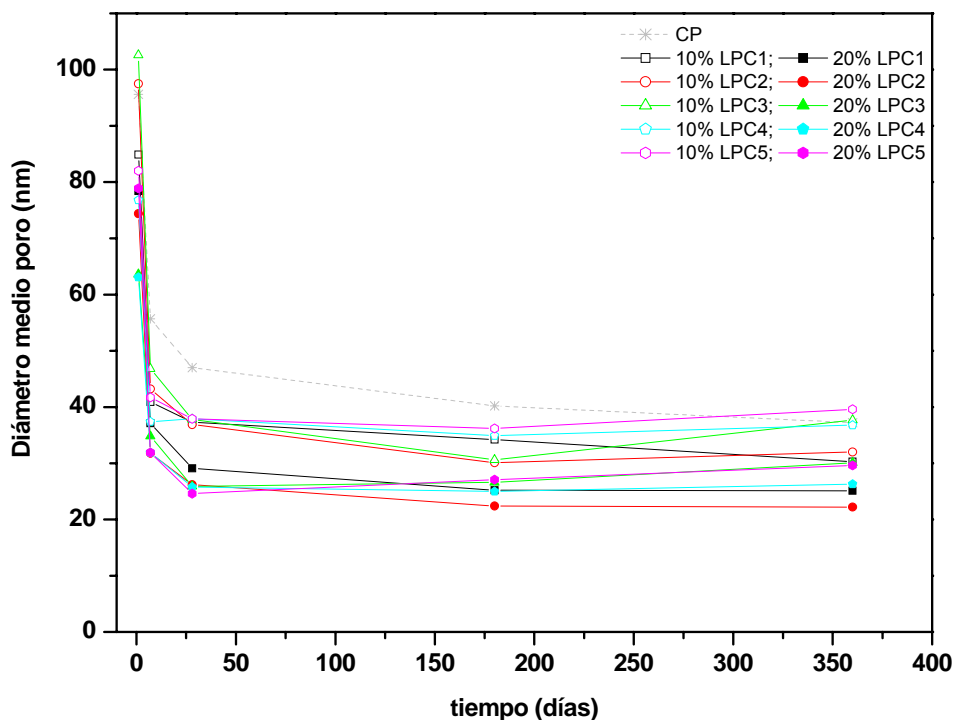


Figura 4.143. Representación gráfica del diámetro de poro medio a lo largo del tiempo.

Junto al diámetro de poro medio, también es importante evaluar la distribución de los tamaños de poro, a través de las curvas de distribución obtenidas con el equipo de porosimetría de mercurio, ya que éstas proporcionan una información adicional muy importante desde el punto de vista de su durabilidad. En las Figuras 4.144 a la 4.149 se dibujan las gráficas de distribución de tamaño de poro para las pastas estudiadas.

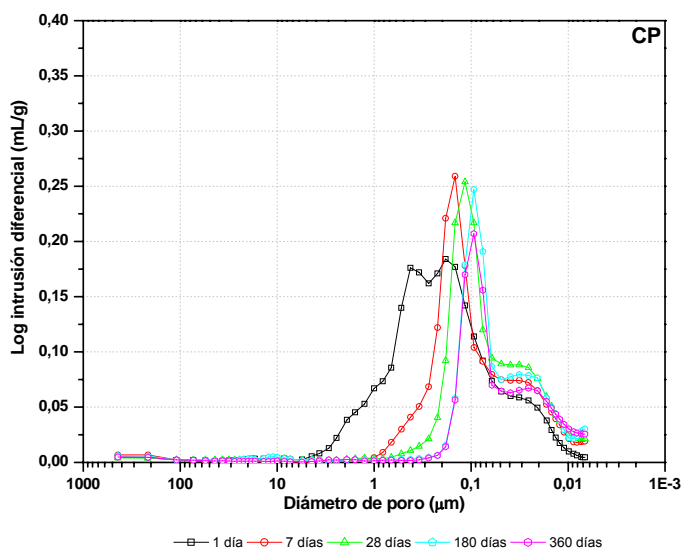


Figura 4.144. Distribución del tamaño de poro a lo largo del tiempo del cemento patrón.

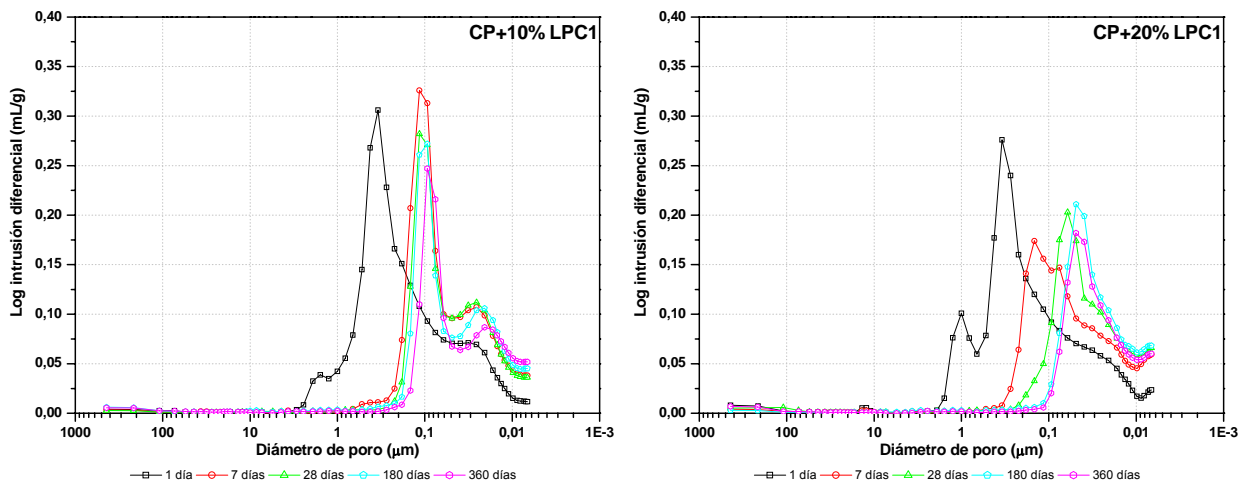


Figura 4.145. Distribución del tamaño de poro a lo largo del tiempo de la adición de LPC1.



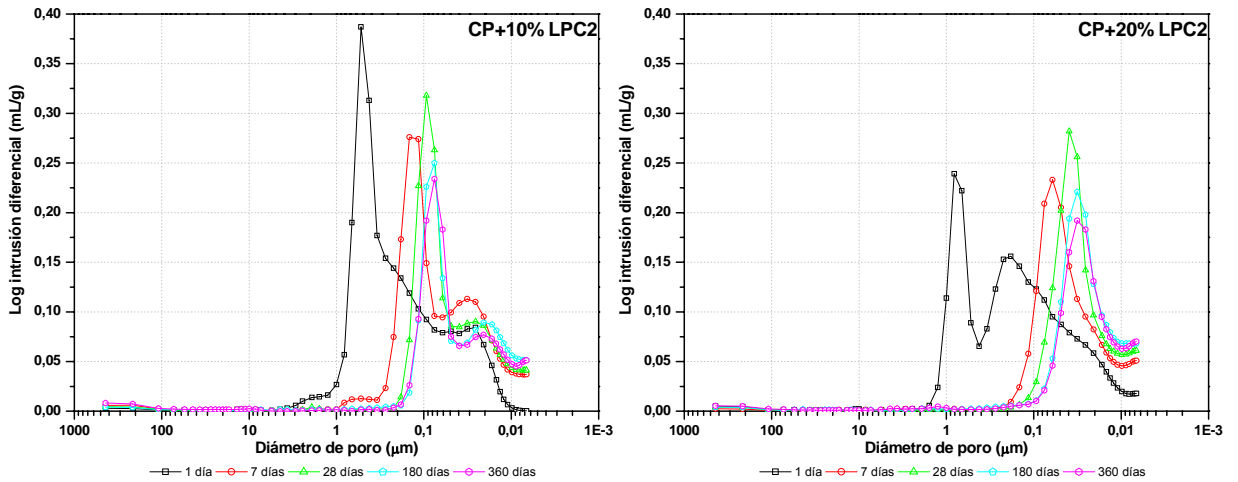


Figura 4.146. Distribución del tamaño de poro a lo largo del tiempo de la adición del 10 y el 20% de LPC2.

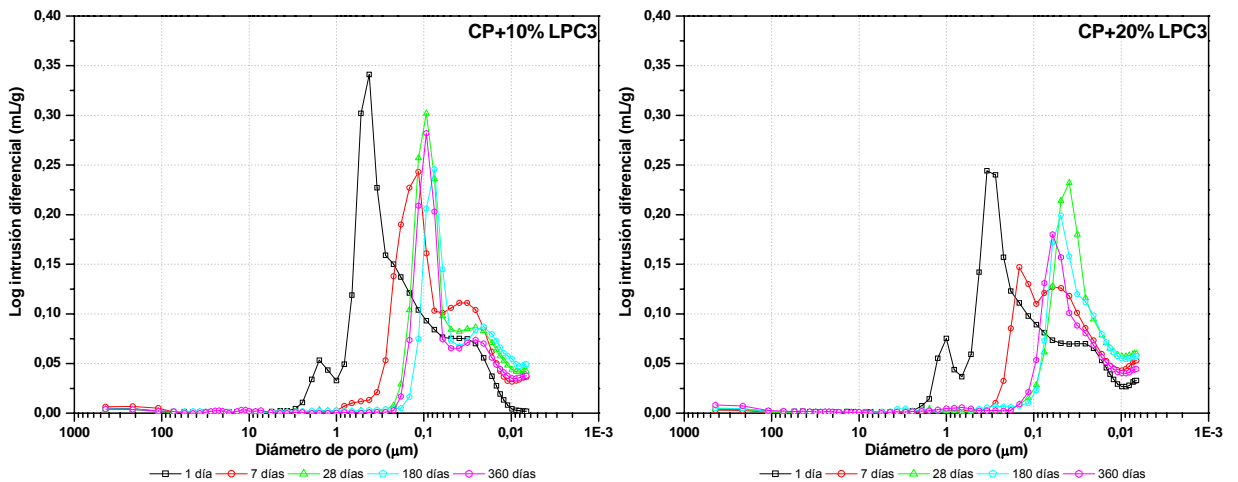


Figura 4.147. Distribución del tamaño de poro a lo largo del tiempo de la adición de LPC3.

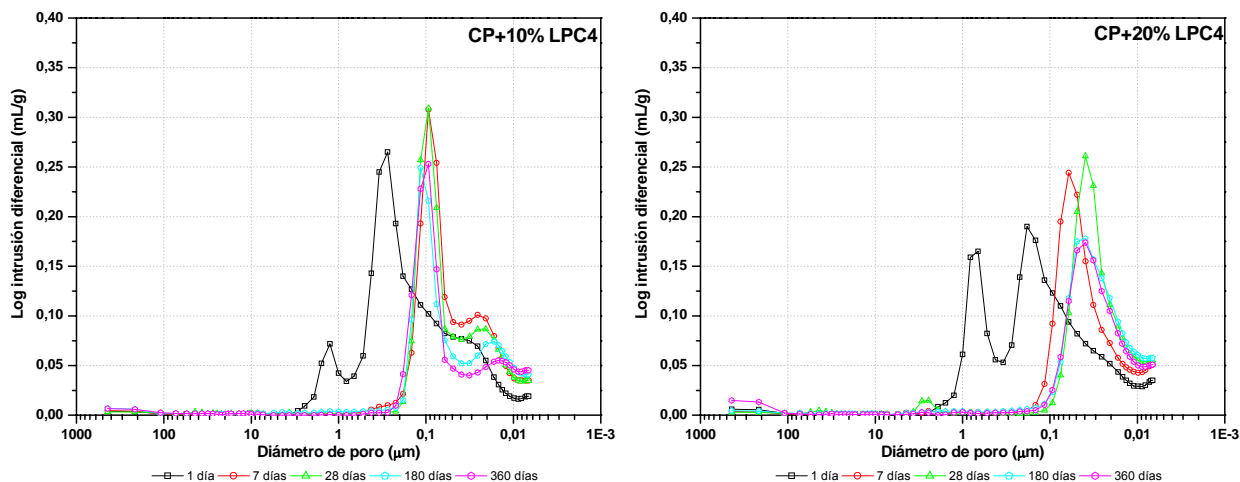


Figura 4.148. Distribución del tamaño de poro a lo largo del tiempo de la adición de LPC4.

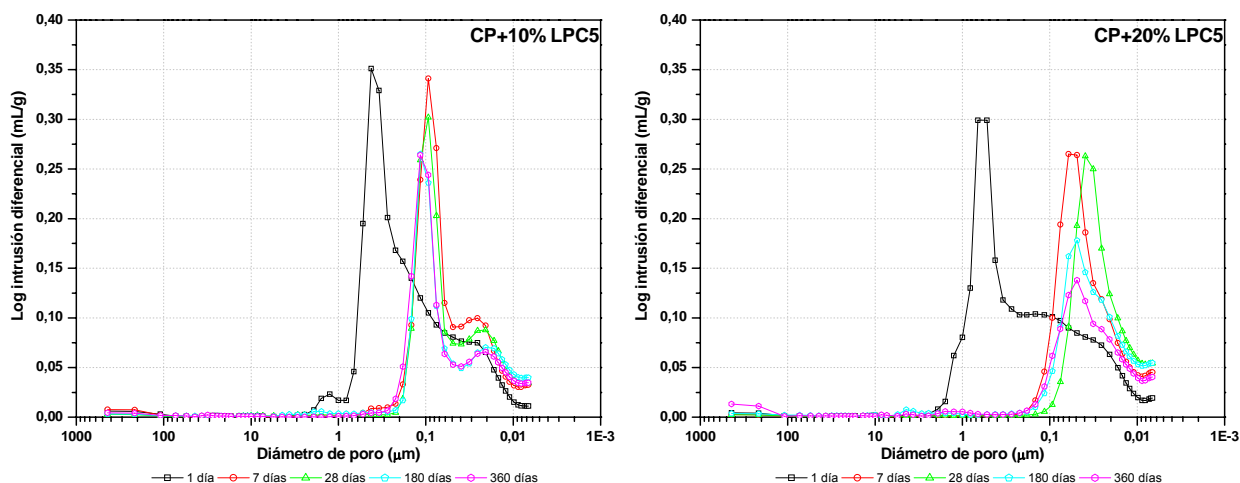


Figura 4.149. Distribución del tamaño de poro a lo largo del tiempo de la adición de LPC5.

En todos los casos, la incorporación de los lodos calcinados produce un refinamiento en los tamaños de poro con el tiempo de reacción. Este proceso es más importante en las pastas con 20% de adición, que en las pastas con el 10%. En este último caso, el efecto de sustitución parece compensar el

efecto puzolánico de estas adiciones activas, presentando las pastas una distribución de tamaños de poro próxima a la de la pasta de referencia.

El hecho de que se produzca un refinamiento de la red porosa parece estar en contraposición con los resultados obtenidos para la evolución de las resistencias mecánicas. Como se ha comentado en el apartado anterior (4.4.3), existen dos efectos contrapuestos:

- a) el efecto beneficioso de la reacción puzolánica, que consiste en la formación de fases hidratadas que mejoran la microporosidad de las nuevas matrices cementantes, como sucede normalmente cuando se adicionan productos puzolánicos, como el humo de sílice, o el metacaolín, producto que forma parte de la composición de los lodos calcinados. Como es conocido, la adición de metacaolín produce un efecto positivo cuando se incorpora en la elaboración de pastas con adición, y que se traduce en una reducción del tamaño de poro, que es menor de 100 Å (10 nm) (Frías y Cabrera, 2000).
- b) el efecto negativo de la reacción de hidratación entre la cal libre (CaO) procedente de la descarbonatación de la caliza presente en los lodos de partida, y el agua incorporada para la hidratación del cemento Pórtland, que contrarresta el efecto positivo de la reacción puzolánica. Esta reacción genera hidróxido cálcico, que si bien rellena los huecos creados en la red porosa, no posee propiedades hidráulicas, por lo que no mejora el comportamiento resistente de las pastas con adición.

# CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos confirman la posibilidad de valorizar y reciclar el lodo procedente del reciclado de papel, como material puzolánico.

Dentro del desarrollo de esta Tesis Doctoral y a partir de los resultados obtenidos durante cada etapa del procedimiento experimental, se pueden concluir una serie de consideraciones finales, que se agrupan en cuatro secciones, referidas a los cuatro grandes apartados de la discusión de resultados, es decir:

- 1) Caracterización del lodo de papel
- 2) Caracterización de los lodos calcinados
- 3) Estudios en sistemas de cal
- 4) Estudios en pastas

Las conclusiones más relevantes son:

- 1) Respecto a la caracterización del lodo de papel:

El lodo de papel está compuesto de óxido de calcio (19,82%), óxido de silicio (18,01%) y óxido de aluminio (10,14%), presentando una elevada pérdida por calcinación (47,62%), debida en su mayor parte a que en su composición, este subproducto presenta una elevada cantidad de materia orgánica (29,2%), principalmente celulosa.

En cuanto a su mineralogía, el lodo se compone principalmente de calcita y caolinita, en las proporciones (cuando se considera únicamente la fracción mineral del lodo) de 57% y 25% respectivamente. A estos minerales les acompañan otros que pertenecen a la familia de los filosilicatos, como el talco (6%) y la clorita (12%).

El estudio morfológico indica que este residuo se compone de estructuras con fibras de celulosa embebidas por agregados cristalinos de tamaños comprendidos entre 200 y 50  $\mu\text{m}$  y constituidos por talco y caolinita. La presencia confirmada de caolinita llevó a pensar en la posibilidad de calcinar este subproducto para activarlo y usarlo como puzolana.

### 2) Respecto a la caracterización de los lodos calcinados:

Los lodos calcinados (LPC1-LPC5) están compuestos por óxido de calcio (31-34%), sílice (30-36%), alúmina (18-21%) y óxido de magnesio (4-5%).

Presentan una elevada área superficial (6-9 m<sup>2</sup>), que disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación y el tiempo de permanencia en el horno.

La distribución granulométrica es similar para todos los lodos con dos máximos de tamaños de partícula, que se encuentran en 5 y 30 µm. Al aumentar las condiciones de calcinación (temperatura y tiempo), el máximo de tamaño de partícula se desplaza a menores tamaños, en este caso 5 µm.

La determinación de los parámetros cromáticos, permite decir que estos residuos son aptos para su uso como adición al cemento blanco.

La composición mineralógica es de calcita, clorita y talco.

La calcita va desapareciendo a medida que aumentan las condiciones de calcinación, hasta desaparecer por completo en el caso de la calcinación a mayor temperatura (LPC5).

El talco y la clorita van aumentando en porcentaje para los lodos calcinados a mayores temperaturas. En las condiciones de mayor temperatura (800°C, 2 horas) se forma una nueva fase cristalina,  $\alpha$  y  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S.

Mediante las técnicas SEM/EDX se identifica metacaolinita (objetivo principal de la calcinación). Todas las matrices (LPC1-LPC5) presentan una gran cantidad de calcio.

La presencia de metacaolinita se confirma mediante ATD y FTIR. Esta última técnica confirma también la presencia de calcita, talco y silicatos dicálcicos ( $\alpha$  y  $\alpha'$ ) en el lodo LPC5.

### 3) Estudios en sistemas lodos calcinados/cal:

Todos los lodos calcinados presentan una acusada actividad puzolánica, aunque el de mayor actividad a primeras edades, es el lodo calcinado a 700°C, durante 2 horas (LPC1). La actividad puzolánica disminuye con la temperatura de calcinación, debido al proceso de descarbonatación, la producción de nuevas fases cristalinas y la disminución de la superficie específica (BET).

Los productos que se forman en la reacción puzolánica, que tiene lugar entre los lodos calcinados y el hidróxido cálcico, son zeolitas (a primeras edades de reacción), silicoaluminatos cálcicos con estructuras tipo hidrotalcita, aluminatos cálcicos hidratados ( $C_4AH_{13}$ ,  $C_4AH_{19}$ ,  $C_4AH_x$ ), geles CSH y stratlingita ( $C_2ASH_8$ ). La formación de stratlingita se favorece al aumentar las condiciones de calcinación. La formación de estos compuestos se identifica en todas las técnicas estudiadas.

Los geles CSH que se sintetizan son, principalmente, del tipo II, evolucionando al tipo I con el tiempo de reacción, para el caso de los lodos LPC1 y LPC2; y del tipo I para los lodos LPC3, LPC4 y LPC5.

### 4) Estudios en pastas de cemento Pórtland:

Cuando los lodos calcinados se incorporan a las pastas de cemento, los productos hidratados que se forman son similares a los obtenidos en los sistemas de cal, es decir, geles CSH, aluminatos cálcicos hidratados ( $C_4AH_{13}$ ,  $C_2AH_8$ ), y silicoaluminatos cálcicos tipo hidrotalcita.

Además se forman portlandita, como consecuencia de la hidratación de los componentes principales del cemento, y calcita por carbonatación de la portlandita por el  $CO_2$  atmosférico.

La adición de los lodos calcinados, sobre todo en la cantidad del 20%, reduce la proporción de portlandita en las pastas, por la reacción puzolánica que se produce. Además esta adición (20%) favorece la génesis de aluminatos cálcicos hidratados.

Los geles CSH identificados son del tipo II, con relaciones  $\text{CaO/SiO}_2$  superiores a las logradas en los sistemas lodos calcinados/cal, ya que estos geles no solo se generan por la reacción puzolánica, sino también durante la hidratación del cemento Pórtland.

La adición de los lodos calcinados a las pastas de cemento aumenta el esfuerzo de cizalla umbral que se produce, sobre todo cuando se emplea la adición del 20%, lo que empeora su reología. Este esfuerzo de cizalla umbral aumenta con las condiciones de calcinación.

La demanda de agua de las pastas crece al incrementarse las condiciones de calcinación, por la disminución del tamaño de partícula que se produce, lo que aumenta el esfuerzo cizalla umbral en las pastas con adición.

La influencia de los lodos calcinados en las resistencias mecánicas de las pastas (cuando se realizan probetas de dimensiones 1x1x6 cm), no está muy justificada. Se comprueba un aumento de resistencia a primeras edades en todos los casos, mientras que al ser mayor el tiempo de curado, la resistencia disminuye.

En cuanto a la influencia del porcentaje de adición, los lodos calcinados LPC1-LPC3, disminuyen en menor medida las resistencias en la adición del 20% que los lodos LPC4 y LPC5.

Esta tendencia a disminuir la resistencia se debe a los efectos solapados del contenido de carbonato cálcico en los lodos, por un lado actúa como filler calizo, que favorece el desarrollo de las resistencias a cortas edades, pero por otro lado, el filler calizo dificulta la reacción puzolánica. Además hay que añadir, que en los lodos calcinados a mayores temperaturas, la concentración de calcita baja, o llega a desaparecer, por lo que en el lodo aumenta la concentración de cal libre ( $\text{CaO}$ ), que produce un doble efecto sobre la evolución de resistencias. En primer lugar, aumenta la demanda de agua, que provoca que el agua añadida a las pastas no se use en su totalidad para la hidratación. La hidratación de este óxido de calcio genera portlandita, carente de propiedades hidráulicas, y por tanto, no contribuye al aumento de las resistencias.



Respecto a la microporosidad de las pastas con adición de los lodos calcinados, la adición de dichos lodos no tiene una influencia en la porosidad total obtenida para las pastas, aunque se aprecia una reducción de la misma con el incremento del porcentaje de adición.

En cuanto a la influencia respecto al diámetro de poro medio de las pastas, la adición de los lodos calcinados provoca una disminución de este parámetro, que es mínima a la edad de 28 días, edad de máxima actividad puzolánica.

Además, la adición de los lodos calcinados a las pastas de cemento Pórtland, supone un refinamiento de la distribución del tamaño de poro, que es más acusada en las pastas con un 20% de adición.

Como conclusión final, a la vista de todo lo expuesto anteriormente, es científicamente viable la adición del lodo calcinado LPC1 (calcinado a 700°C durante 2 horas) a las pastas de cemento Pórtland. El porcentaje del 20%, es el más favorable técnicamente respecto a los parámetros estudiados (reología, resistencias mecánicas y porosidad), y es la condición más idónea para su futuro uso como adición puzolánica al cemento Pórtland.

# BIBLIOGRAFÍA

Abelló i Cros, S. (2005) "Síntesis y caracterización de materiales básicos y su aplicación en reacciones de interés industrial" Tesis Doctoral, Universidad Rovira i Virgili.

Ambroise, J. Murat, M. Pera, J. (1985) "Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals V. Extension of the research and general conclusions" *Cement and Concrete Research* 15 (2), pp. 261-268.

Aquino, W. Lange, D. A. Oleket, J. (2001) "The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products" *Cement and Concrete Composites*, 23 (6), pp. 485-493.

Ayub, M. Yusuf, M. Beg, A. Faruqi, F.A. (1988) "Pozzolanic properties of burnt clays" *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*, 31 (1), pp. 1-5.

Babushkin, V.I. Matveyev, G.W. Mchedlov-Petrosyan, O.P. (1985) "Thermodynamics of Silicates". Springer, Berlin, pp. 165-167.

Badogiannis, E. Kakali, G. Dimopoulou, G. Chaniotahir, E. Tsivilis, S. (2005) "Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins" *Cement and Concrete Composites*, 27 (2), pp. 197-203.

Bai, J. Wild, S. Sabir, B.B. Kinuthia, J.M. (1999) "Workability of concrete incorporating pulverized fuel ash and metakaolin" *Magazine of Concrete Research*, 51 (3), pp. 207-216.

Bai, J. Sabir, B.B. Wild, S. Kinuthia, J.M. (2000) "Strength development in concrete incorporating PFA and metakaolin", *Magazine of Concrete Research*, 52 (3) pp. 153-162.

Bakolas, A. Eggelakopoulou, E. Moropoulou, A. Anagnostopoulou, S. (2006) "Evaluation of pozzolanic activity and physico-mechanical characteristics in metakaolin-lime pastes" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84 (1), pp. 157-163.

Banfill, P.F.G. (1981) "A viscometric study of cement pastes containing superplasticizers with a note on experimental techniques" Magazine of Concrete Research, 33 (114), pp. 37-47.

Banfill, P.F.G. (1994) "Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials" Construction and Building Materials, 8 (1), pp. 43-50.

Banfill, P.F.G. (2003) "The rheology of fresh cement and concrete - A review" en: Proceedings of the 11th International Congress on Chemistry of Cement (ICCC), Durban, South Africa, pp. 50-63.

Banfill, P.F.G. (2006) "Rheology of fresh cement and concrete" en: Rheology Reviews, The British Society of Rheology, pp. 61-130.

Banfill, P.F.G. Carter, R.E. Weaver, P.J. (1991) "Simultaneous rheological and kinetic measurements on cement pastes" Cement and Concrete Research, 21 (6), pp. 1148-1154.

Banfill, P.F.G. y Frías, M. (2007) "Rheology and conduction calorimetry of cement modified with calcined paper sludge" Cement and Concrete Research, 37 (2), pp. 184-190.

Barahona, E. (1974) "Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evaluación de algunos ensayos en materias primas". Tesis Doctoral, Universidad de Granada.

Biermann, J. Voogt, M. Valk, M. (1997) "Thermal conversion of the deinking sludge to valuable cement products" VDI-Berichte 1313, pp. 251-256.

Bingham, E.C. (1944) "The history of the Society of Rheology from 1924-1944"

Bischoff, K.B. (1963) "Accuracy of the pseudo steady state approximation for moving boundary diffusion problems" Chemical Engineering Science, 18 (11), pp. 711-713.

Bjorkum, P.A. Mjos, R. Walderhaug, O. Hurst, A, (1990) "The role of the late Cimmerian unconformity for the distribution of kaolinite in the Gullfaks Field, northern North Sea" *Sedimentology*, 37 (3), pp. 395-406.

Bravo-Suárez, J.J. Paez-Mozo, E.A. Oyama, S.T. (2004) "Review of the synthesis of layered double hydroxides: A thermodynamic approach" *Quimica Nova*, 27 (4), pp. 601-614.

Brindley, G.W. (1951) "The kaolin minerals X-ray identification and structures of clay minerals" Mineralogical Society, Londres, UK.

Brindley, G.W. (1980) "Order-Disorder in Clay Minerals Structure" en: *Cristal Structures of Clays Minerals and their X-Ray identification*. G.W. Bridley y G. Brown (Eds.). Mineralogical Society Monograph 5. London.

Brindley, G.W. Nakahira, M. (1958) "Further consideration of the crystal structure of kaolinite" *Mineralogical Magazine* 31 (240), pp. 781-786.

Brindley, G.W. y Nakahira, M. (1959) "The kaolinite-mullite reactions series: III, The high-temperatures phases" *Journal of the American Ceramic Society*, 42 (7), pp. 319-324.

Brindley, G.W. y Robinson, K. (1946) "The structure of kaolinite" *Mineralogical Magazine* 27 (194), pp. 242-253.

Brooks, J. J. Megat Johari, M.A. Mazloom, M. (2000) "Effect of admixtures on the setting times of high-strength concrete" *Cement and Concrete Composites*, 22 (4), pp. 293-301.

Brunauer, S. Emmet, P.H. Teller, E. (1938) "Adsorption of gases in multimolecular layers" *Journal of the American Chemical Society*, 60 (2), pp. 309-319.

Bukowsky, J.M. Berger, R.L. (1979) "Reactivity and strength development of CO<sub>2</sub> activated non-hydraulic calcium silicates" *Cement and Concrete Research*, 9 (1), pp. 57-68.

Cabrera J.G. y Nwaubani, S. (1993) "Strength and chloride permeability of concrete containing red tropical soils" Magazine of Concrete Research, 45 (164), pp. 169-178.

Cabrera, J. y Frías, M. (2001) "Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system" Cement and Concrete Research, 31 (2), pp.177-182.

Calleja, J. (1987) "Justificación científica, tecnológica y económica de los cementos con adiciones". IX Conferencia inter-americana sobre tecnología de materiales. Universidad de Chile.

Carlson, E.T. (1956) "Hydrogarnet formation in the system lime-alumina-silica-water" Journal of Research of the National Bureau of Standards, 56 (6), pp. 327-335.

Cavani, F. Trifirò, F. Vaccari, A. (1991) "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications" Catalysis Today 11 (2), pp. 173-301.

Chakraborty, A.K. y Ghosh, D.K. (1978) "Reexamination of the kaolinite to mullite reaction series" Journal of the American Ceramic Society, 61 (3-4), pp. 170-173.

Chakraborty, A.K. (2003) "DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region" Thermochimica Acta, 398 (1-2), pp. 203-209.

Chen, P.Y. Lin, M.L. Zheng, Z. (1997) "On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhon areas, Kiangsi, China" Applied Clay Science, 12 (1-2), pp. 1-25.

Çolak, A. (2003) "Characteristics of pastes from a portland cement containing different amounts of natural pozzolan" Cement and Concrete Research, 33 (4), pp. 585-593.

Coleman, N. (2000) "Solid state chemistry of metakaolin blended ordinary portland cement" Journal of Materials Science, 35 (11), pp. 2701-2710.

Coleman, N.J. y Page, C.L. (1997) "Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metacaolín" *Cement and Concrete Research*, 27 (1), pp. 147-154.

Curcio, F. DeAngelis, B.A. Pagliolico, S. (1998) "Metakaolin as a pozzolanic microfiller for high performance mortars" *Cement and Concrete Research*, 28 (6), pp. 803-809.

De Silva P.S. y Glasser, P.P. (1993) "Phase relations in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  relevant to metakaolin-calcium hydroxide hydration" *Cement and Concrete Research*, 23 (3), pp. 627-639.

De Silva P.S. y Glasser P.P. (1990) "Hydration of cements based on Metakaolin: thermochemistry" *Advances in Cement Research*, 3 (12), pp. 167-177.

De Silva P.S. y Glasser P.P. (1992) "The hydration behaviour of MK- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -sulphate binders" *Proceedings of the International Conference on the Chemistry of Cement, National Council for Cement and Building materials, New Delhi, Vol. 4*, pp. 671-677.

De Silva P.S. y Glasser P.P. (1992) "Pozzolanic activation of metakaolin" *Advances in Cement Research*, 4 (16), pp. 167-178.

Diamond, S. (1976), en "Hydraulic cement pastes: their structure and properties" *Cement and Concrete Association, Slough*.

Dubey, A. Banthia, N. (1998) "Influence of high reactivity metakaolin and silica fume on the flexural toughness of high performance steel fibre reinforced concrete" *ACI materials Journal*, 95 (3) pp. 284-292.

Dunster, A.M. Parsonage, J.R. Thomas, M.J.K. (1993) "The pozzolanic reaction of metakaolin and its effect on Portland cement hydration" *Journal of materials Science*, 28 (5), pp. 1345-1350.

Dweck, J. Bucher, P.M. Vieira Coelho, A.C. Cartledge, F.K. (2000) "Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate" *Thermochimica Acta*, 346 (1-2), pp. 105-113.

Ekosse, G. (2001) "Provenance of the Kgwakgwe kaolin deposit in Southeastern Botswana and its possible utilization" *Applied Clay Science*, 20 (3), pp. 137-152.

El-Jazairi, B. Illston, J.M. (1977) "A simultaneous semi-isothermal method of thermogravimetry and derivative thermogravimetry, and its application to cement pastes" *Cement and Concrete Research*, 7 (3), pp. 247-257.

Ernstbrunner, L. (1996) "Reconstruction of a cement plant for fibre residue processing". *Ciments, Betons, Plâtres et Chaux* 815, pp. 349-383.

Feitknecht, W. (1942) "Über die Bildung von Doppelhydroxyden zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen" *Helvetica Chimica Acta* 25 (3), pp. 555-569.

Feldman, R.F. Carette, G.G. Malhotra, V.M. (1990) "Studies on mechanism of development of physical and mechanical properties of high-volume fly ash-cement pastes" *Cement and Concrete Composites*, 12 (4), pp. 245-251.

Felekoglu, B. Tosun, K. Baradan, B. Altun, A. Uyulgan, B. (2006) "The effect of fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of self-compacting repairs mortars" *Cement and Concrete Research*, 36 (9), pp. 1719-1726.

Frías M., Sánchez de Rojas M.I., Rivera J. (2004) "Influence of calcining conditions on pozzolanic activity and reaction kinetics in paper sludge-calcium hydroxide mixes" en: V.M. Malhotra (Ed.), *Eighth CANMET/ACI Inter. Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Las Vegas, Vol. 2, pp. 879-892.

Frías, M. y Cabrera, J. (2000) "Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin/cement pastes" *Cement and Concrete Research*, 30 (4), pp. 561-569.



Frías, M. (2006) "Study of hydrated phases present in a MK-lime system cured at 60°C and 60 months of reaction" *Cement and Concrete Research*, 36 (5), pp. 827-831.

Frías, M. (2006) "The effect of metakaolin on the reaction products and microporosity in blended cement pastes submitted to long hydration time and high curing temperature" *Advances in Cement Research*, 18 (1), pp. 1-6.

Frías, M. y Cabrera, J. (2001) "Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK/blended cement systems at 20°C" *Cement and Concrete Research*, 31 (4), pp. 519-527.

Frías, M. y Cabrera, J. (2002) "The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water systems" *Cement and Concrete Research* 32 (1), pp. 133-138.

Frías, M. Rodríguez, A. Valdazo, J. (2007) "Estudios para el aprovechamiento de subproductos procedentes del proceso de fabricación de papel a partir de papel usado en la industria cementera" *Cemento y Hormigón*, 898, pp. 4-10,

Frías, M. y Sánchez de Rojas, M.I. (2003) "The effect of high curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK blended cement matrixes at 60°C" *Cement and Concrete Research* 33 (5), pp. 643-649.

Frías, M. Sánchez de Rojas, M.I. Cabrera, J. (2000) "The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in MK-cement mortars" *Cement and Concrete Research*, 30 (20), pp. 209-216.

Frías, M. Sánchez de Rojas, M.I. (2005) "Influence of metastable hydrated phases on the pore size distribution and degree of hydration of MK-blended cements cured at 60°C" *Cement and Concrete Research* 35 (7), pp. 1292-1298.

Frías, M. y Villar-Cociña, E. (2007) "Influence of calcining temperature on the activation of sugar-cane bagasse: kinetic parameters" *Advances in Cement Research*, 19 (3), pp. 109-115.

Frías, M. Villar-Cociña, E. Sánchez de Rojas, M.I. Valencia-Morales, E. (2005) "The effect that different pozzolanic activity methods has on the kinetic constants of the pozzolanic reaction in sugar cane straw-clay ash/lime systems: Application of a kinetic-diffusive model" *Cement and Concrete Research*, 35 (11), pp. 2137-2142.

Frías, M. Villar-Cociña, E. Valencia-Morales, E. (2007) "Characterization of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters" *Waste Management*, 27 (4), pp. 533-538.

Gao, Q. Zhang, Z. (1989) "Study on the structure change in the calcination process of kaolinite and its pozzolanic activity" *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 17(6), pp. 541-548 (in Chinese, with English abstract).

Gonzáles de la Coteria, M. (1997) "Estudio de un cemento Pórtland ecológico" en: VIII Coloquio de Química del Cemento, ASOCER, Perú.

Granizo Fernández, M.L. (1998) "Activación alcalina del metacaolín: Desarrollo de nuevos materiales cementantes" Tesis Doctoral.

Grim, R. (1968) "Clay mineralogy" Mc Graw-Hill, New York, USA.

Gruber, K.A. Ramlochan, T. Boddy, A. Hooton, R.D. Thomas, M.D.A. (2001) "Increasing concrete durability with high reactivity metakaolin" *Cement and Concrete Composites*, 23 (6), pp. 479-484.

Gruner, J.W. (1932) "The crystal structure of kaolinite" *Zeitschrift fur Kristallographie* 83 (1/2), pp. 75-88.

Harris, J. (1977) "Rheology in non-Newtonian flow" Longnan Group Limited, London, UK.

Hayes, J.B. (1963) "Kaolinite from Warsaw geodes, Keokuk Region, Iowa" *Proceedings of the Iowa Academy of Science*, 70, pp. 261-272.

He, C. Macovicky, E. Osbaeck, B. (1994) "Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin" *Applied Clay Science* 9 (3), pp. 165-187.

Heikal, M. El-Didamony, H. Morsy, M.S. (2000) "Limestone-filled pozzolanic cement" *Cement and Concrete Research*, 30 (11), pp. 1827-1834.

Hewlett, P.C. (2001), "Lea's Chemistry of Cement and Concrete" Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.

Hidalgo, A. Petit, S. Domingo, C. Alonso, C. Andrade, C. (2007) "Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralisation of their alkaline nature. Part I: Portland cement pastes" *Cement and Concrete Research*, 37 (1), pp. 63-70.

Hurlbut, C.S. y Klein, C. (Eds) (1992) "Manual de Mineralogía de DANA" Editorial Reverté, 3ª edición, España.

Ingram, K.D. y Daugherty, K.E. (1992) "Limestone additions to Portland cement: uptake, chemistry and effects" en: 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi India, Vol. III, pp. 180-186.

Jawed, J. Skalny, J. Young, F. (1983) "Structure and performance of cements" Barnes, Spoon Press, London, UK.

Jones, T.R. (2001) "Metakaolin as a pozzolanic addition to concrete" en: Bensted, J. & Barnes, P. (Eds), *Structure and Performance of Cements*, 2ª Edición, London, UK, pp. 372-398.

Khabit, J.M. y Wild, S. (1996) "Pore size distribution of metakaolín paste" *Cement and Concrete Research*, 26 (10), pp. 1554-1553.

Leonard, A.J. (1977) "Structural analysis of the transition phases in the kaolinite-mullite thermal sequence" *Journal of the American Ceramic Society*, 60 (1-2), pp. 37-43.

Mackenzie, R.C. (1970) "Differential thermal analysis, Vol. 1". Academic Press, London, UK. pp. 524-529.

Majumdar, A. J. y Singh, B. (1992) "Properties of some blended high-alumina cements" *Cement and Concrete Research* 22 (6), pp. 1101-1114.

Massazza, F. (1976) "Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements" *Il Cemento* 1, pp. 3-38.

Mielenz, R.C. Witte, L.P. Glanz, O.J. (1950) "Effect of calcination on natural pozzolans" *Symposium on Pozzolanic Materials in Mortars and Concrete*. ASTM, pp. 43-92.

Miyata, S. (1983) "Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds" *Clays and Clay Minerals* 31 (4), pp. 305-311.

Mollah, M.Y.A. Yu, W. Schennach, R. Cocke, D.L. (2000) "A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate" *Cement and Concrete Research*, 30 (2), pp. 267-273.

Moo-Young y H.K. Zimmie, T. (1997) "Waste minimization and re-use of paper sludges in landfills covers: a case of study" *Waste Management and Research* 15 (2), pp. 593-605.

Moropoulou, A. Bakolas, A. Aggelakopoulou, E. (2004) "Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis" *Thermochimica Acta*, 420 (1-2), pp. 135-140.

Murat, M. (1983) "Hydration reaction and hardening of calcium clays and related minerals" *Cement and Concrete Research* 13 (2), pp. 259-266.

Murray, H.H. (1991) "Overview clay mineral applications". *Applied Clay Science*, 5 (5-6), pp. 379-395.

Nebot-Díaz, I. Rives, V. Rocha, J. Carda, J.B. (2002) "Estudio de la descomposición térmica de compuestos tipo hidrotalcita" *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 41 (4), pp. 411-414.

Newnham, R.E. (1959) "Crystal structure of the mineral dickite" PhD Thesis, Pennsylvania State University.

Norma UNE 80117:2001 "Métodos de ensayo de cementos. Ensayos Físicos. Determinación del color en los cementos blancos".

Norma UNE 80305:2001 "Cementos blancos".

Norma UNE-EN 196-2:2006, "Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos".

Norma UNE-EN 197-1:2000/A1:2005, "Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes".

OFICEMEN, WEB 2007

Okada, K. Otsuka, N. Ossaka, J. (1986) "Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence" Journal of the American Ceramic Society, 69 (10), pp. C251-C253.

Palomo, A. Blanco, M.T. Granizo, M. L. Puertas, F. Vazquez, T. Grutzeck, M.W. (1999) "Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin" Cement and Concrete Research, 29 (7), pp. 997-1004.

Pauling, L. (1930) "The structure of chlorites" Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 16 (9), pp. 578-582.

Péra J. y Ambroise J. (1998) "Pozzolanic properties of metakaolin obtained from paper sludge, en: V.M. Malhotra (Ed.), Sixth CANMET/ACI/JCI Intern. Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Bangkok, Vol. 2, pp. 1007-1020.

Péra J., Ambroise J., Chabannet, M. (2001) "Transformation of wastes into complementary cementing materials" en: V.M. Malhotra (Ed.), Seventh CANMET/ACI/JCI Intern. Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, SP199, pp. 459-475.

Péra J. y Amrouz A. (1998) "Development of highly reactive metakaolin from paper sludge" *Advanced Cement Based Materials*, 7 (2), pp. 49-56.

Péra, J. Bonnin, E. Chabannet, M. (1998) "Immobilization of wastes by metakaolin blended cements", 6th CANMET/ACI International Conference on fly ashes, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, SP 178, V-II, Bangkok (Thailand), pp 997-1005.

Petersen H.S. et al (1992) "The hydration chemistry of some Blended cements" 9th Congress Chemistry of Cement, VI, pp. 281-290, New Delhi.

Price, W.H. (1975) "Pozzolans, a review" *Journal of the American Concrete Institute* 72 (5), pp. 225-232

Prinetto, F. Ghiotti, G. Graffin, P. Tichit, D. (2000) "Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparasion with co-precipited samples" *Microporous and Mesoporous Materials*, 39 (1-2), pp. 229-247.

Ramlochan, T. Thomas, M. Gruber, K.A. (2000) "The effect of metakaolin on alkali-silica reaction in concrete" *Cement and Concrete Research*, 30 (3), pp. 339-344.

Ramme B.W. Lingle, J.W. Naik, T.R. (1998) "Coal combustion products utilization in Wisconsin. An environmental approach". CANMET ACI International symposium on sustainable Development of the cement and concrete industry. Ottawa (Canada) pp. 349-383.

RCT Medio Ambiente (1997) "La construcción y el desarrollo sostenible" N° 66, pp. 122-125.

Richardson, I.G. y Groves, G. W. (1992) "Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes" *Cement and Concrete Research*, 22 (6), pp. 1101-1110.

Richardson, I.G. y Groves, G. W. (1993) "The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes" *Cement and Concrete Research*, 23 (1), pp. 131-138.

Richardson, I.G. Brough, A.R. Groves, G. W. Brydson, R. Dobson, C.M. (1993) "Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR and EELS" *Journal of the American Ceramic Society*, 76 (9), pp. 2285-2288.

Roy, R. Della M.R. Francis, E.E. (1955), "New data on thermal decomposition of kaolinite and halloysite" *Journal of the American Ceramic Society*, 38 (6), pp. 198-205.

Saad Morsy, M. Abo El-Enein, S.A. Hanna, G.B. (1997) "Microstructure and hydration characteristics of artificial pozzolana-cement pastes containing burnt kaolinite clay" *Cement and Concrete Research*, 27 (9), pp. 1307-1312.

Sabir, B.B. Wild, S. Bai, J. (2001) "Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete" *Cement and Concrete Composites*, 23 (6), pp. 441-454.

Saikia, N. Kato, S. Kojima, T. (2006) "Thermogravimetric investigation on the chloride binding behaviour of MK-lime pastes" *Thermochimica Acta*, 444 (1), pp. 16-25.

Sánchez de Rojas, M.I. Frías, M. (1989) "Investigation on the fly ash calcium hydroxide reaction" *Cement and Concrete Research*, 19 (1), pp. 69-80.

Sánchez-Carpintero, C. (2007) "Subproductos procedentes del reciclado del papel y su utilización en diferentes sectores industriales" en: *Seminario S12. Reciclado de materiales en el sector de la construcción*, Frías, M. Sánchez de Rojas, M.I. Azorín, V. (Eds), pp. 121-125.

Schultz, L.G. (1964) "Quantitative interpretation of the mineralogical composition from X-ray and Chemical data for the Pierre Shale". U. S. Geological Survey Prof. Pap. 391 C.

Serry, M.A. Taha, A.S. El-Hemaly, S.A.S. El-Didamony, H. (1984) "Metakaolin-lime hydration products" *Thermochimica Acta* 79, pp. 103-110.

Sohara, J.A. (1996) "Recycling mineral fillers from deinking sludges" PPI Paper Recycling'96 Conference, London (UK), pp. 13-14.

Soria, F. (1983) "Las puzolanas y el ahorro energético en los materiales de construcción" *Materiales de Construcción*, 190-191, pp. 69-84.

Stepkowska, E.T. (2005) "Hypothetical transformation of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  into  $\text{CaCO}_3$  in solid-state reactions of Portland cement" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80 (3), pp. 727-733.

Stepkowska, E.T. Blanes, J.M. Franco, F. Real, C. Pérez Rodríguez, J.L. (2004) "Phase transformation on heating of an aged cement paste" *Thermochimica Acta*, 430 (1-2), pp. 79-87.

Tattersall, G.H. Banfill, P.F.G. (1983) "The rheology of fresh concrete" Pitman Publishing Inc., Boston, USA.

Taylor, H.F.W. (1986) "Proposed structure for calcium silicate hydrate gel" *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (6), pp. 464-467.

Taylor, H.F.W. (Ed.) (1997) "Cement Chemistry" Academic Press, London, UK.

Toya, T. Kameshima, Y. Nakajima, A. Okada, K. "Preparation and properties of glass-ceramics from kaolin clay refining waste (Kira) and paper sludge ash" *Ceramics Internacional* 32 (7), pp. 789-796.

Traoré, K. Gridi-Bennadji, F. Blanchart, P. (2006) "Significance of kinetics theories on the recrystallization of kaolinite" *Thermochimica Acta*, 451 (1-2), pp. 99-104.

Trezza, M.A. y Lavat, A.E. (2001) "Analysis of the system  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  by FT-IR spectroscopy" *Cement and Concrete Research*, 31 (6), pp. 869-872.



Turriziani R. y Schippa, G. (1954) "Contributo alla conscenza di un indrogranato presente nei prodotti di reazione del caolinito sisidratato con L'idrato di calcio alla temperatura di 50°C" *La Ricerca Scientifica*, 24, pp. 2645-2648.

Universidad Castilla la Mancha (UCLM), WEB Catedrático Pablo Higuera, 2007

Vázquez, T. (1976) "Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento portland por espectroscopía infrarroja. III. Estudio de por espectroscopía IR de los procesos de hidratación del cemento portland hasta una edad de 4 años" *Materiales de Construcción*, 163, pp. 51-63,

Vigil, R. Frías, M. Sánchez de Rojas, M.I. Vegas, I. García, R. (2007) "Mineralogical and morphological changes of calcined paper sludge at different temperatures and retention in furnace" *Applied Clay Science* 36 (4) pp. 279-286.

Villar-Cociña, E. Frías, M. Valencia-Morales, E. Sánchez de Rojas, M.I. (2005) "Validación de un modelo cinético-difusivo para caracterizar la cinética de reacción puzolánica en sistemas ceniza de paja de caña-arcilla/cal" *Materiales de Construcción*, 278, pp. 29-40.

Villar-Cociña, E. Frías, M. Valencia-Morales, E. Sánchez de Rojas, M.I. (2006) "An evaluation of different kinetic models for determining the kinetic coefficients in sugar cane straw-clay ash/lime system" *Advances in Cement Research*, 18 (1), pp. 17-26.

Villar-Cociña, E. Valencia-Morales, E. González-Rodríguez, R. Hernández-Ruiz, J. (2003) "Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: A kinetic-diffusive model" *Cement and Concrete Research*, 33 (4), pp. 517-524.

Vu, D.D. Stroeven, P. Bui, V. B. (2001) "Strength and durability aspects of calcined kaolin blended Portland cement mortar and concrete" *Cement and Concrete Composites*, 23 (6), pp. 471-478.

Watt, J.D., Thorne, D.J. (1965) "Composition and pozzolanic properties of pulverized fuel ashes. 1. Composition of fly ashes from some British power stations and properties of their component particles" *Journal of Applied Chemistry*, 15, pp. 585-604.

Wild, S. Khabit J.M. Jones A. (1996) "Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete" *Cement and Concrete Research*, 26 (10), pp. 1537-1544.

Wild, S. Khabit, J.M. Roose, L. (1998) "Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of portland cement metakaolin pastes" *Advances in Cement Research*, 10 (3), pp. 109-119.

Xu, A. Sarkar, S.L. Nilsson, L.O. (1993) "Effect of fly ash on the microstructure of cement mortar" *Materials and Structures*, 26 (7), pp. 414-424.

Yu, P. Kirkpatrick, R.J. Poe, B. McMillan, P.F. Cong, X. (1999) "Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, Mid- and Far-Infrared spectroscopy" *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (3), pp. 742-748.

**ANEXOS**

# **ANEXO I:**

## **MICROGRAFÍAS OBTENIDAS POR SEM**

## ANEXO I.1: MICROGRAFÍAS DEL LODO INICIAL

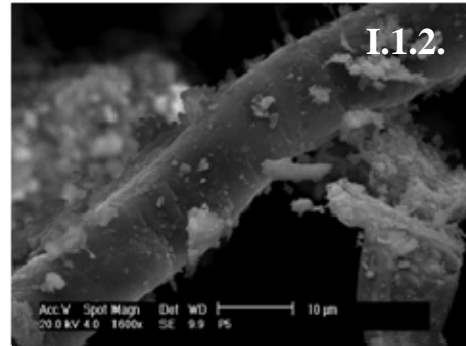
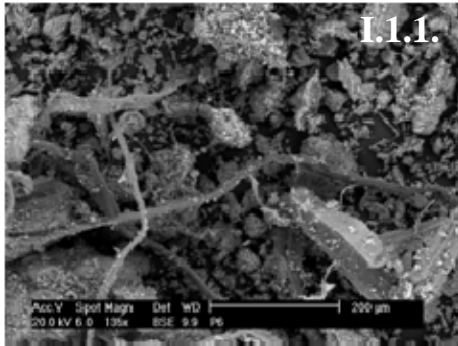


Figura I.1.1. Aspecto general del lodo de partida.

Figura I.1.2. Detalle de fibra de celulosa.

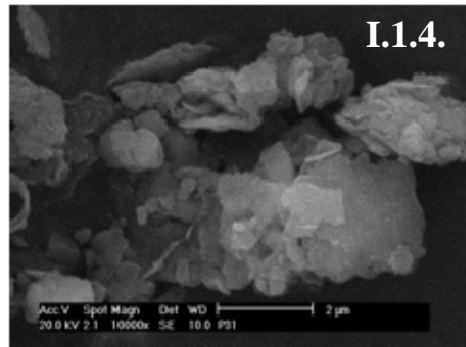
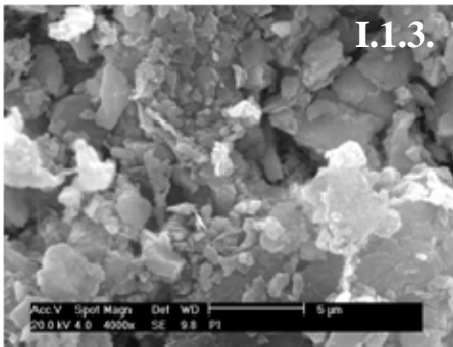


Figura I.1.3 Detalle del depósito de calcio.

Figura I.1.4. Agregados de caolinita.

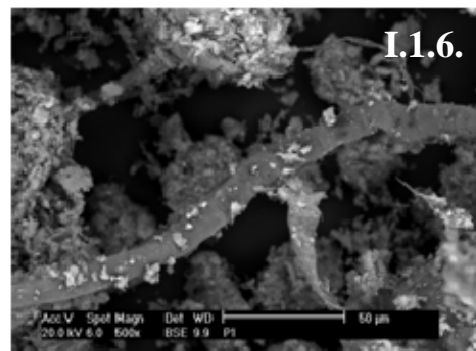
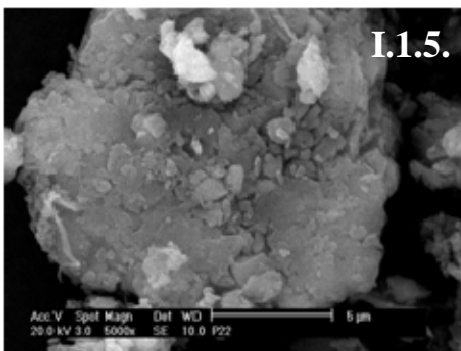


Figura I.1.5. Agregado de talco y caolinita.

Figura I.1.6. Fibras de celulosa rodeadas de agregados

## ANEXO I.2: MICROGRAFÍAS DE LOS LODOS CALCINADOS

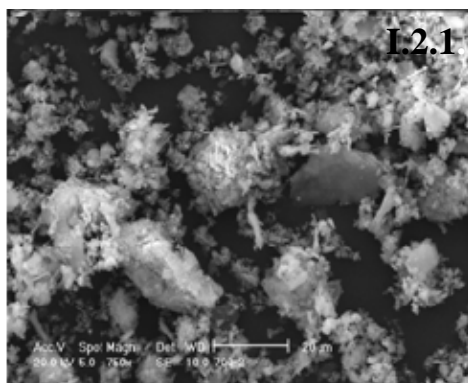


Figura I.2.1. Aspecto general de la morfología de LPC1.

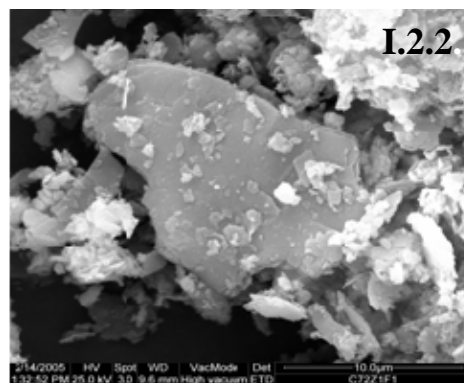


Figura I.2.2. Cristal de metacaolinita.

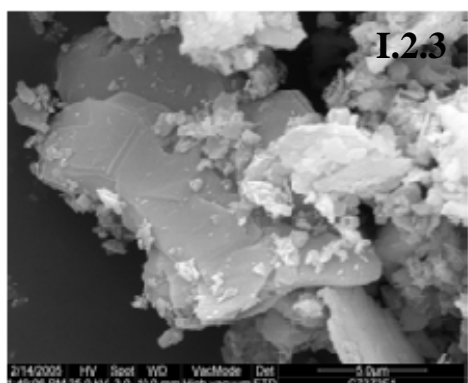


Figura I.2.3. Gran cristal de talco.

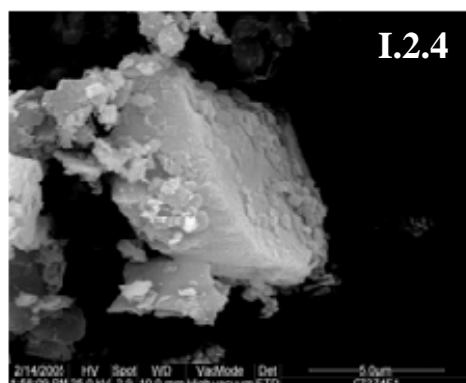


Figura I.2.4. Cristal de calcita.

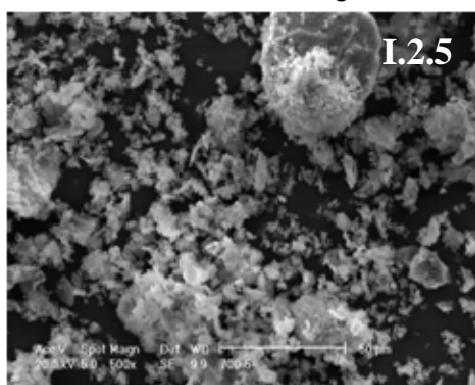


Figura I.2.5. Aspecto general de LPC2.

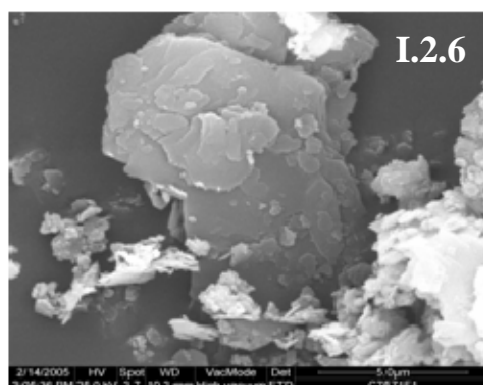


Figura I.2.6. Cristal de metacaolinita.

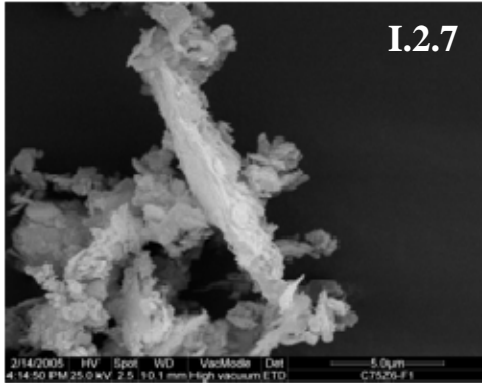


Figura I.2.7. Agregado de calcio y talco.

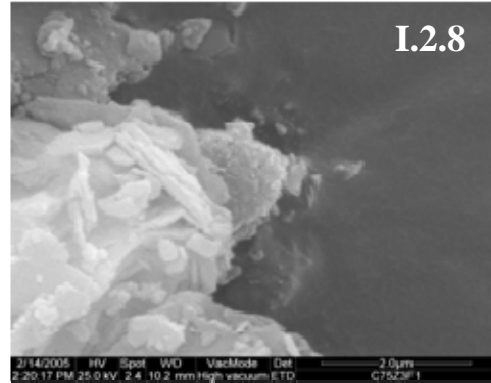


Figura I.2.8. Agregado de talco rico en calcio.

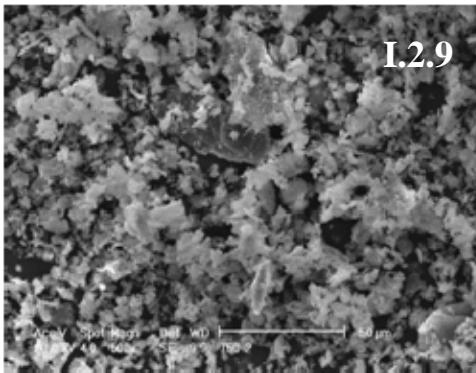


Figura I.2.9. Aspecto general de LPC3.

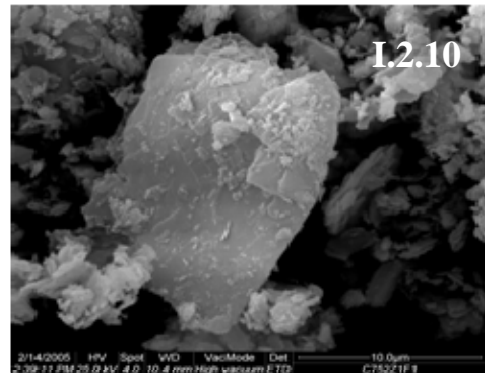


Figura I.2.10. Cristal de metacaolinita.

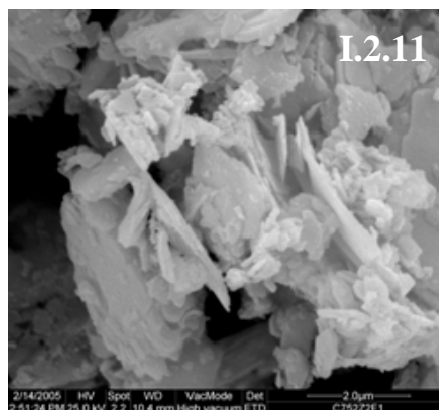


Figura I.2.11. Agregado rico en calcio.

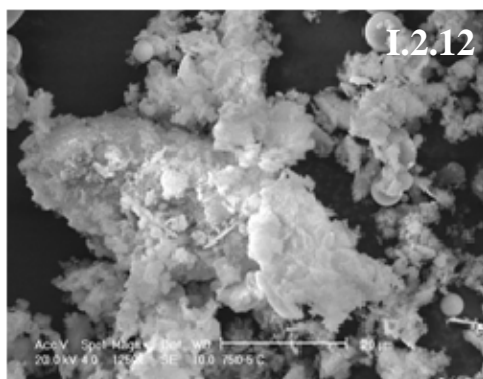


Figura I.2.12. Aspecto general de LPC4.

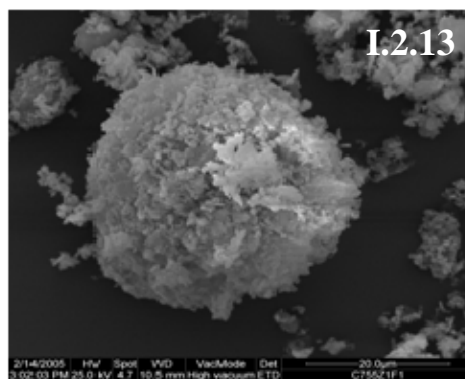


Figura I.2.13. Metacaolinita en agregado.



Figura I.2.14. Agregado de metacaolinita rico en calcio.

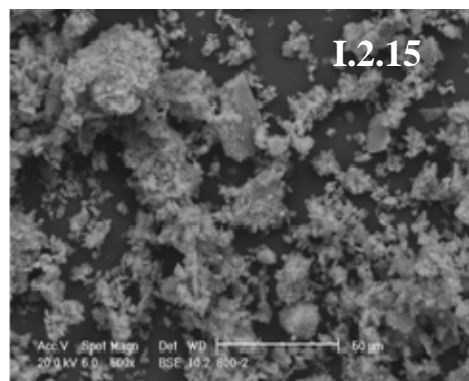


Figura I.2.15. Aspecto general de LPC5.

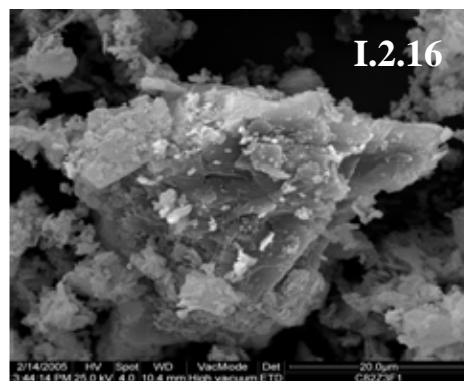


Figura I.2.16. Apilamiento de láminas de metacaolinita.



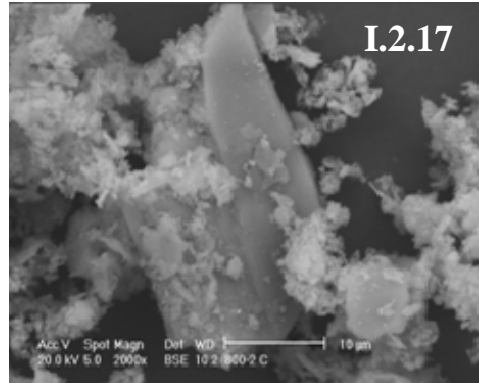


Figura I.2.17. Cristal de silicato dicálcico.

## ANEXO I.3: MICROGRAFÍAS DEL SISTEMA LODO CALCINADO/CAL

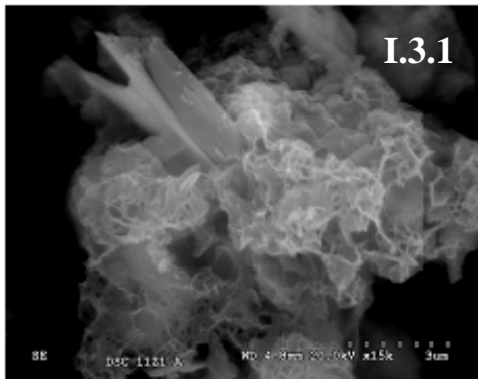


Figura I.3.1. Geles CSH (II).

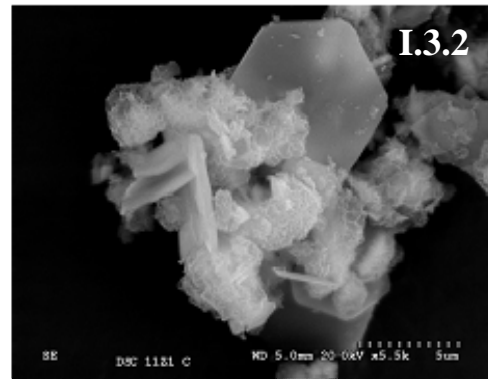


Figura I.3.2. Láminas de aluminato cálcico hidratado.

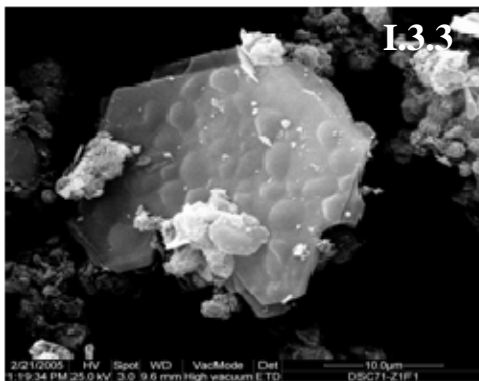


Figura I.3.3. Láminas de silicoaluminato cálcico (compuestos tipo hidrotalcita).

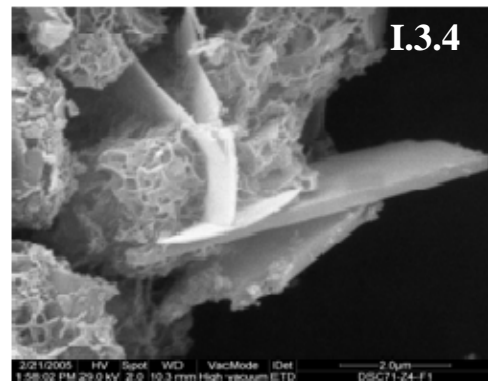


Figura I.3.4. Geles CSH.

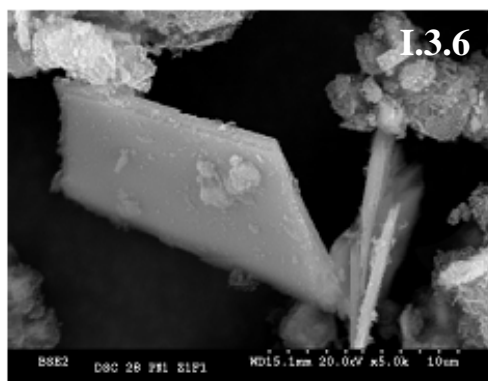
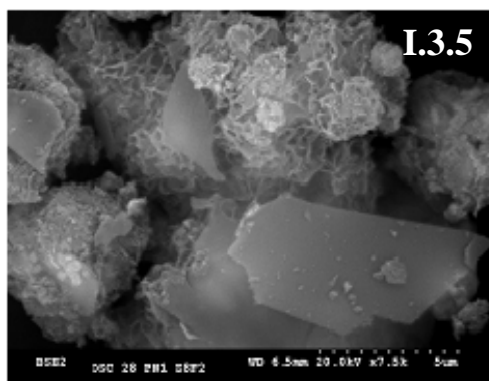


Figura I.3.5. Hidrotalcita laminar y geles.

Figura I.3.6. Aluminatos cálcicos laminares y geles.

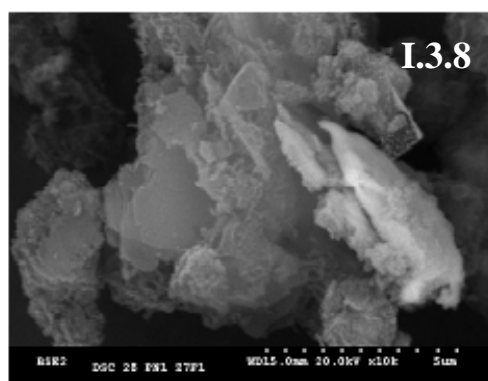
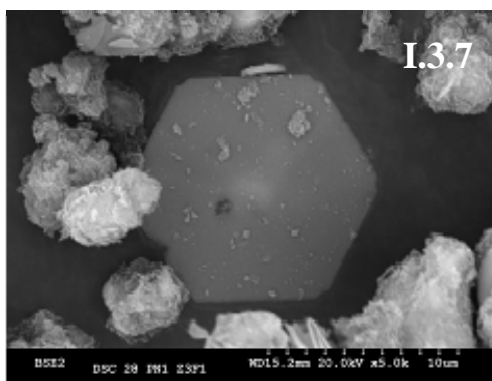


Figura I.3.7. Láminas de  $C_4AH_{19}$ .

Figura I.3.8. Láminas de stratlingita.

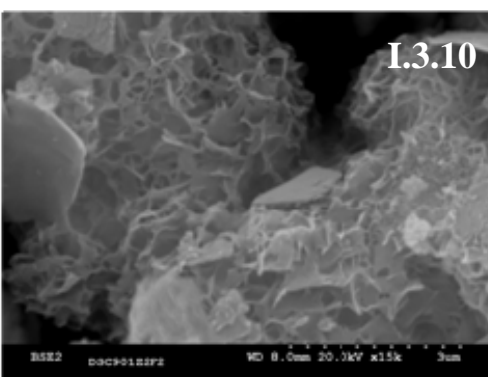
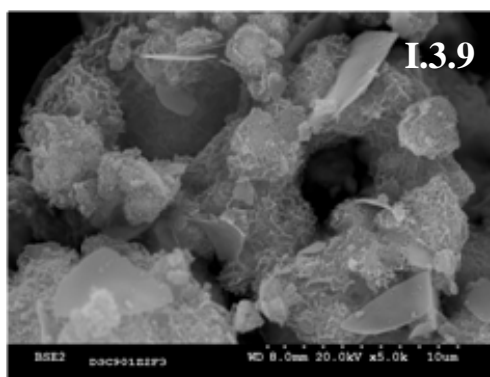


Figura I.3.9. Hidrotalcita laminar y geles.

Figura I.3.10. Detalle de la apariencia de los geles.

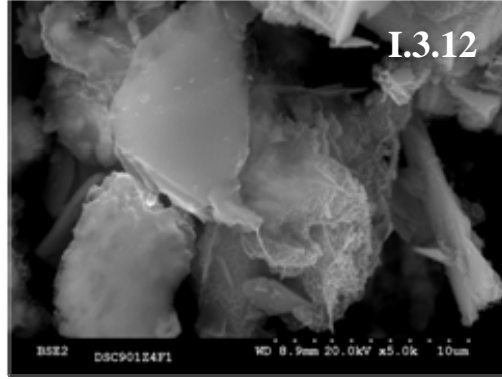
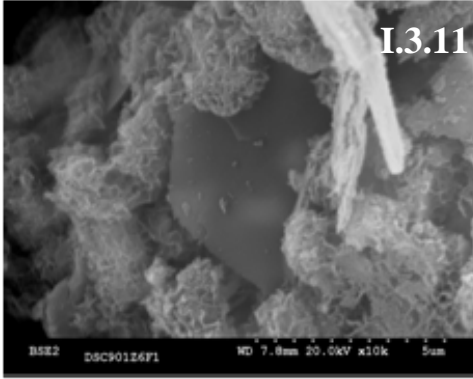


Figura I.3.11. Láminas de  $\text{Al}_{1,09}\text{SiCa}_{1,64}$  y geles.

Figura I.3.12. Láminas de  $\text{Al}_{1,77}\text{SiCa}_{3,19}$  y geles.

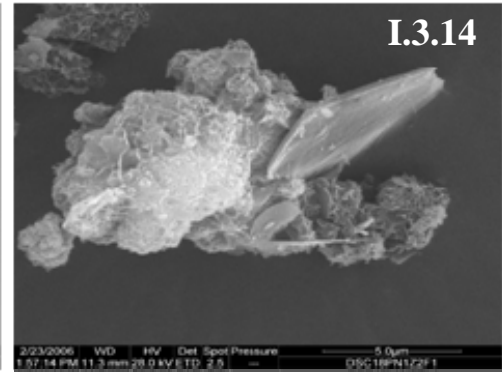
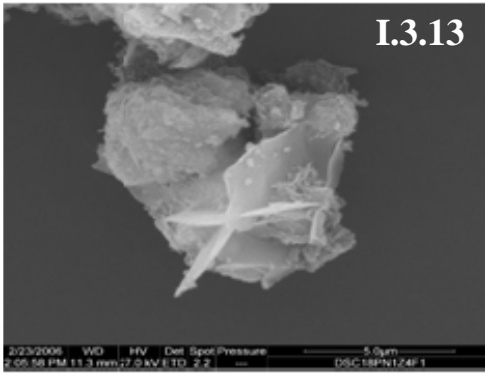


Figura I.3.13. Láminas de  $\text{Si}_{2,28}\text{AlCa}_{2,90}$  y geles.

Figura I.3.14. Láminas de  $\text{Si}_{2,41}\text{AlCa}_{2,09}$  y geles.

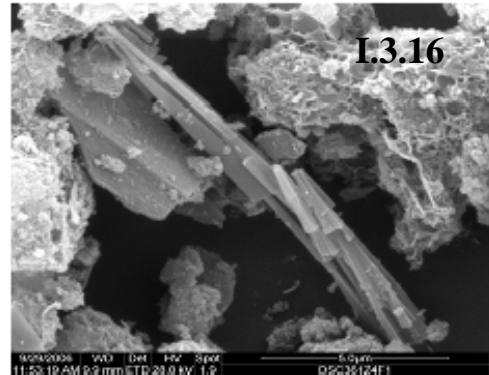
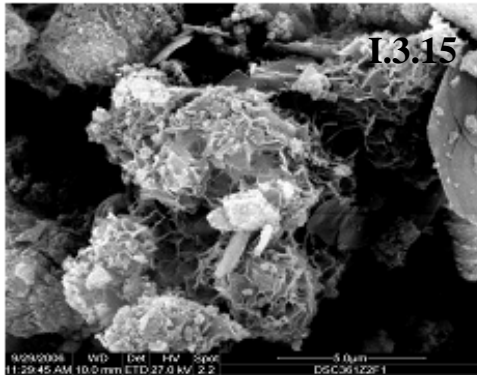


Figura I.3.15. Láminas de  $\text{Si}_{1,82}\text{AlCa}_{1,03}$  y agregados.

Figura I.3.16. Láminas de  $\text{Si}_{1,51}\text{Al}_{4,90}\text{Ca}$  y agregados.

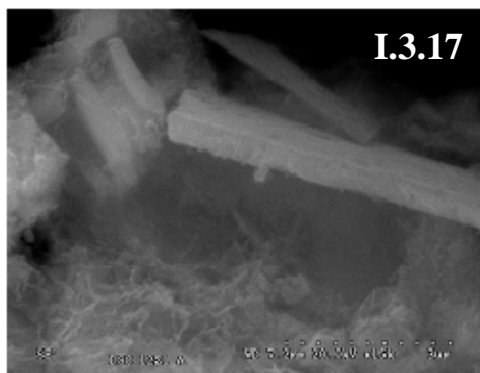


Figura I.3.17. Formación de geles CSH y zeolitas.

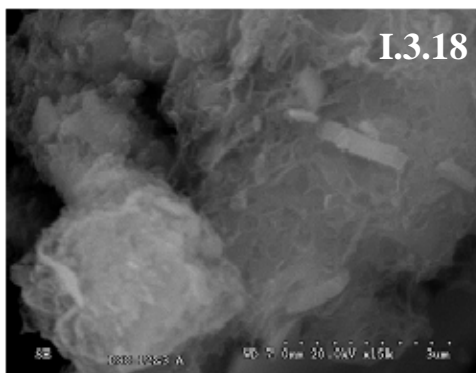


Figura I.3.18. Sustrato amorfo.

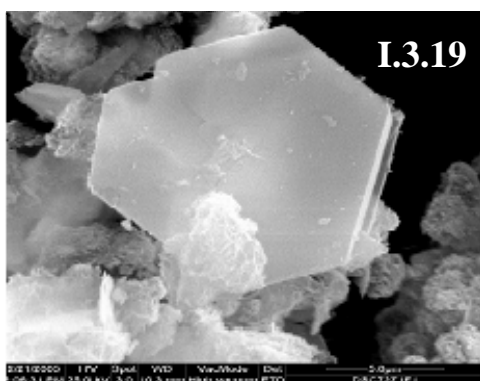


Figura I.3.19. Cristal hexagonal de stratlingita laminar.



Figura I.3.20. Geles CSH y láminas de hidrotalcita.

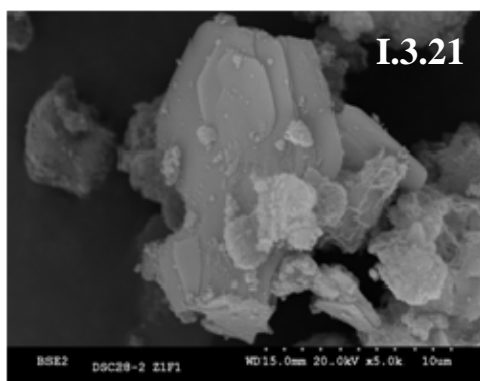


Figura I.3.21. Stratlingita laminar.

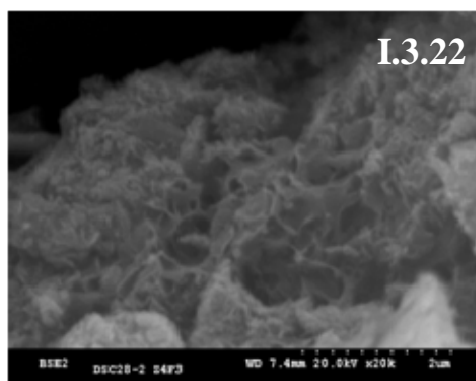


Figura I.3.22. Agregado de láminas y geles (detalle).

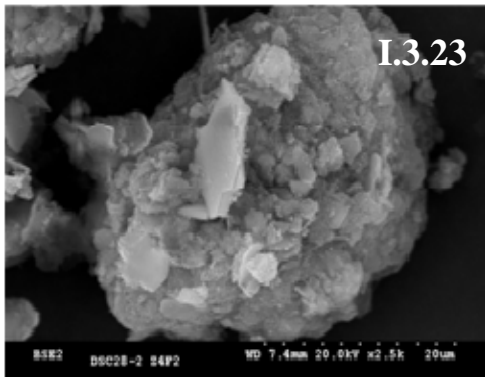


Figura I.3.23. Hidrotalcita laminar.

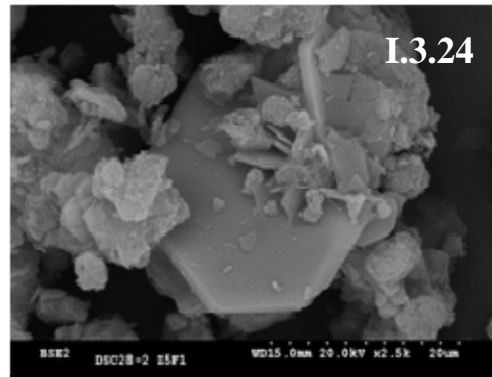


Figura I.3.24. Lámina hexagonal de aluminato de calcio.

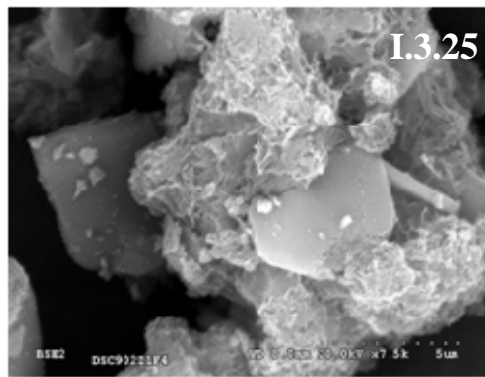


Figura I.3.25. Hidrotalcita laminar y geles.

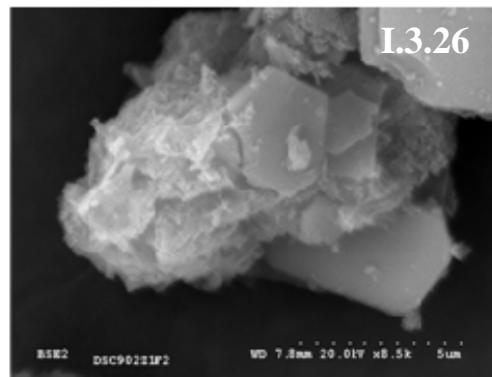


Figura I.3.26. Láminas de stratlingita y geles.



Figura I.3.27 Aluminatos laminares y geles.

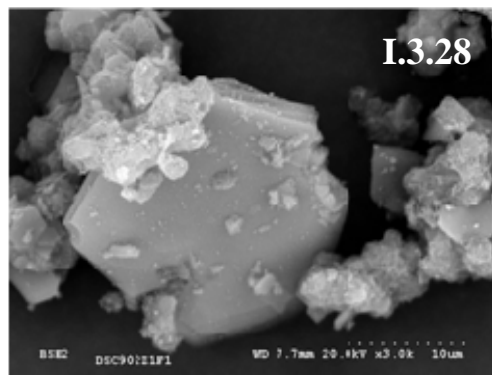


Figura I.3.28. Agregado de aluminatos laminares y geles.

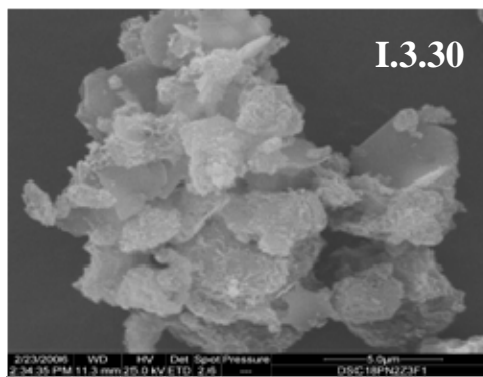
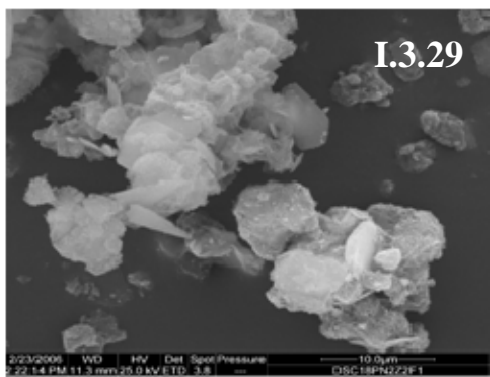


Figura I.3.29. Hidrotalcita laminar y geles.  
Figura I.3.30. Láminas de stratlingita y geles.

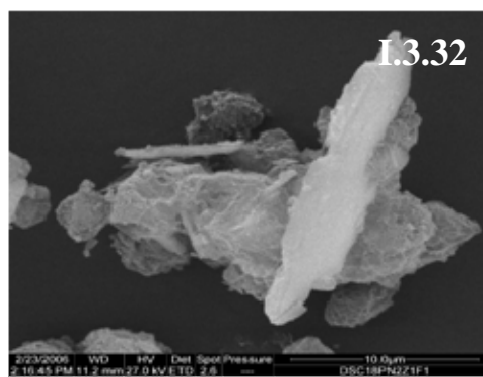
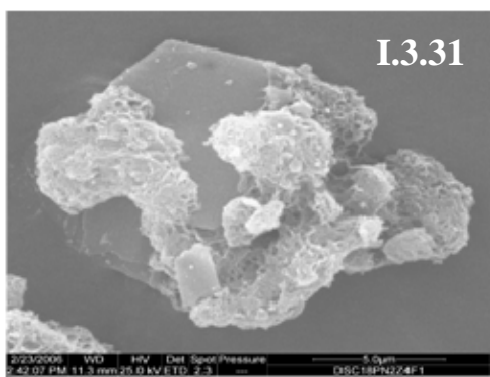


Figura I.3.31. Aluminatos laminares y geles.  
Figura I.3.32. Agregado de aluminatos laminares y geles.

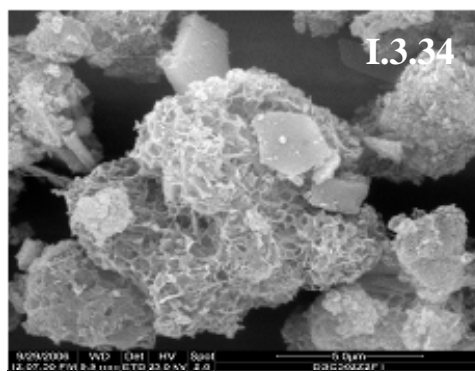
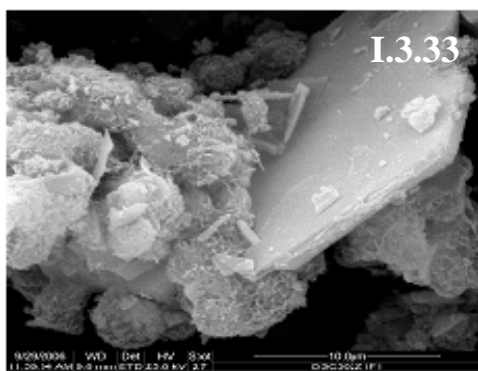


Figura I.3.33. Aluminato, hidrotalcita y geles.  
Figura I.3.34. Láminas de stratlingita, hidrotalcita y geles.

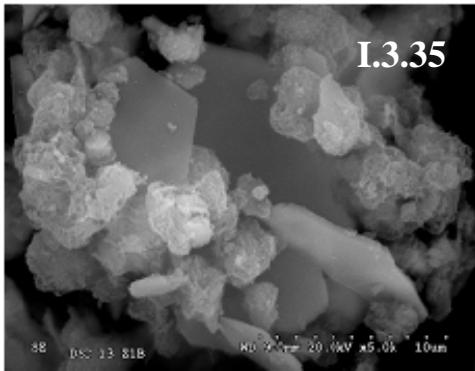


Figura I.3.35. Placas de aluminatos cálcicos y geles CSH.

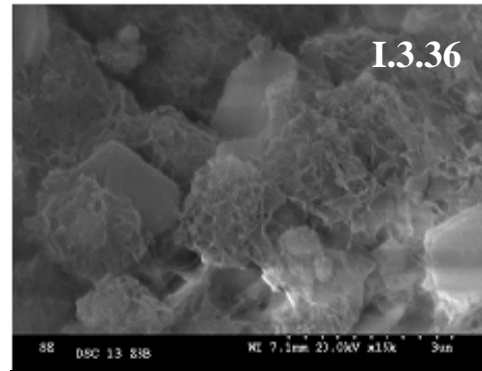


Figura I.3.36. Placas de zeolitas y geles CSH.

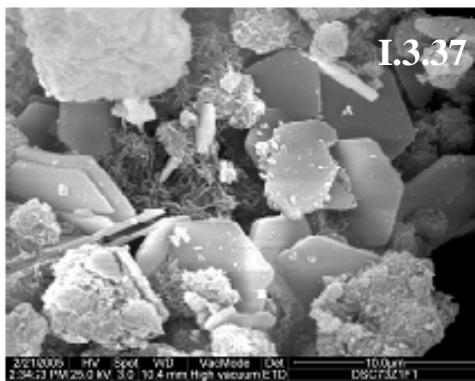


Figura I.3.37. Hidrotalcita laminar.

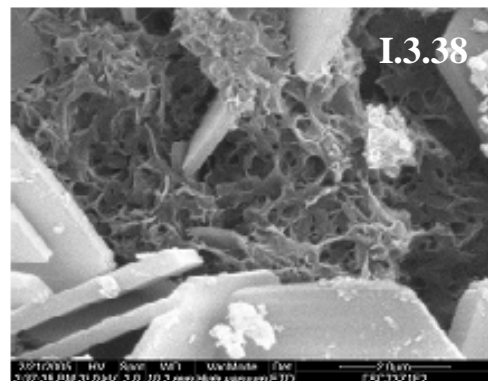


Figura I.3.38. Geles CSH.

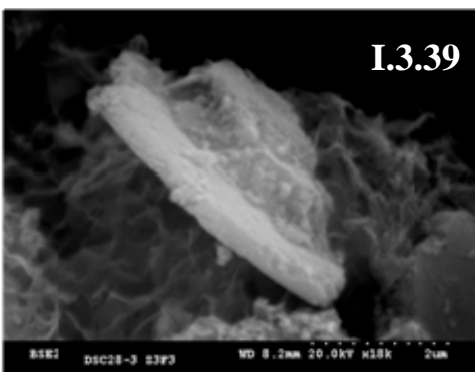


Figura I.3.39. Hidrotalcita laminar (HT).

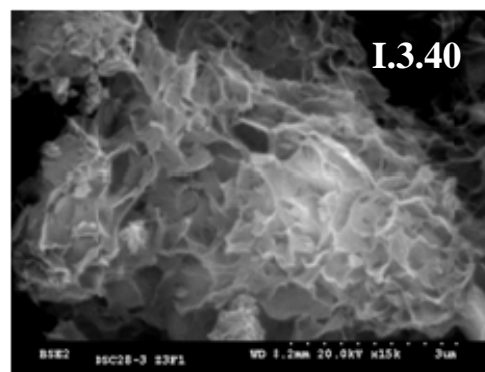


Figura I.3.40. Geles CSH.

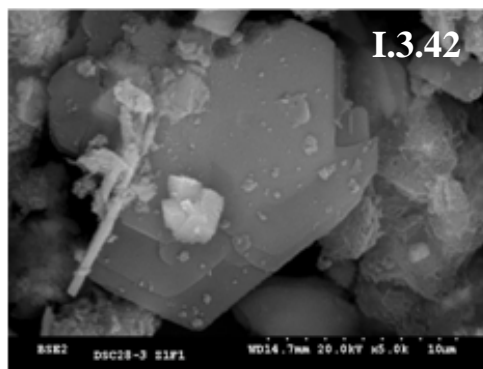
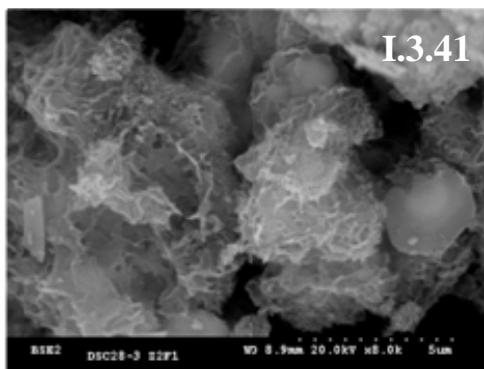


Figura I.3.41. Geles y láminas.  
Figura I.3.42. Stratlingita laminar (ST).

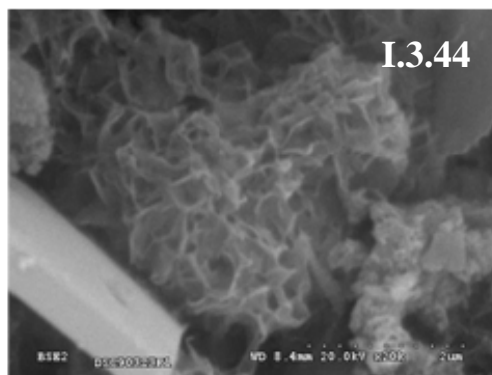
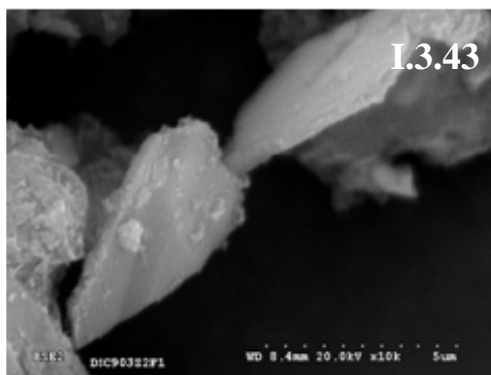


Figura I.3.43. Hidrotalcita laminar.  
Figura I.3.44. Stratlingita y geles.

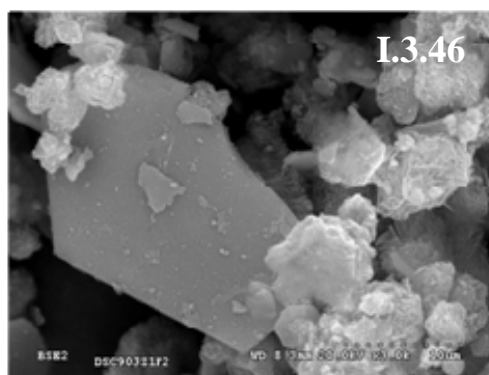
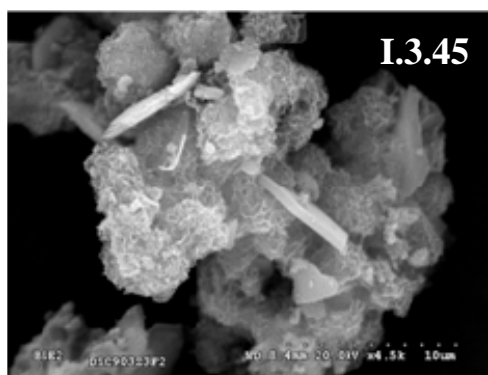


Figura I.3.45. Geles.  
Figura I.3.46. Aluminato laminar.



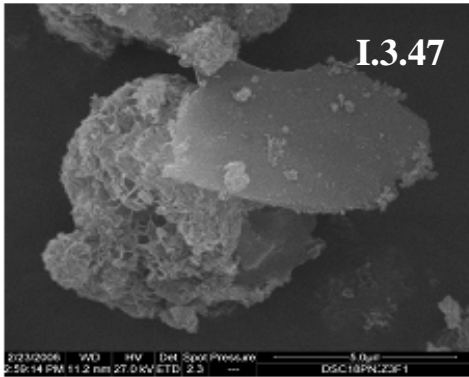


Figura I.3.47. Hidrotalcita laminar (HT).

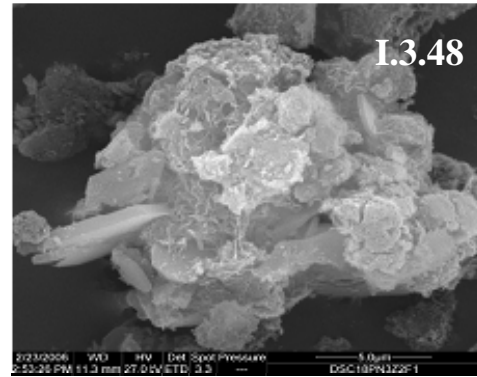


Figura I.3.48. Hidrotalcitas y geles.

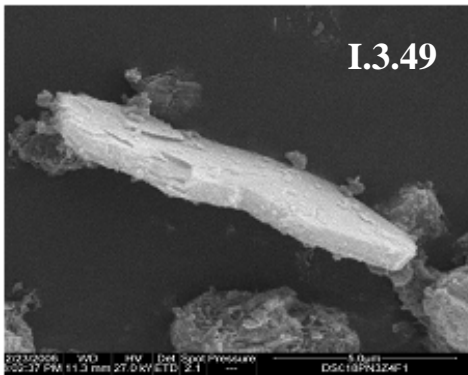


Figura I.3.49 Stratingita laminar (ST) y agregados.

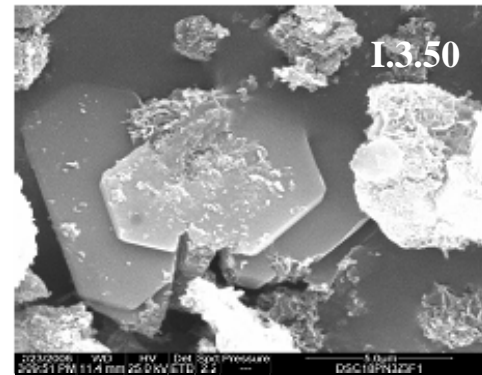


Figura I.3.50. Aluminato laminar.

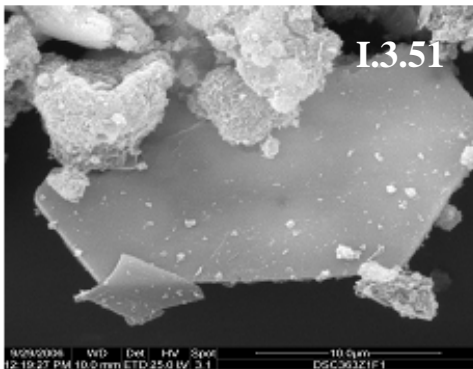


Figura I.3.51. Stratingita, hidrotalcita y geles.

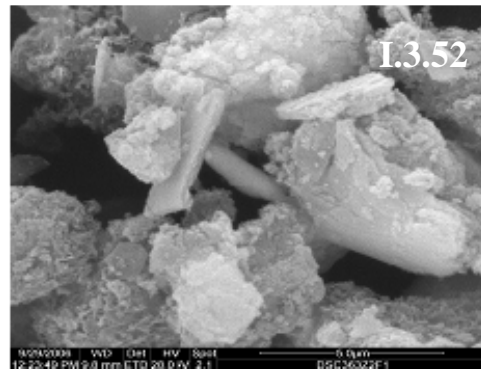


Figura I.3.52. Hidrotalcitas, aluminatos y geles.

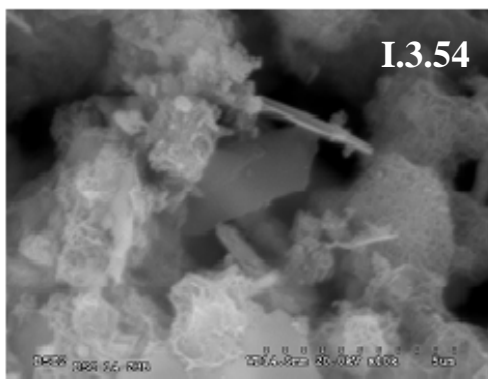
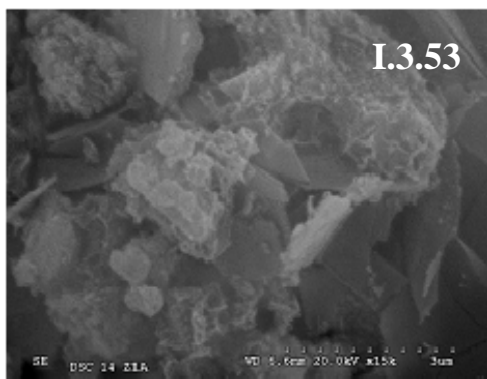


Figura I.3.53. Geles CSH (baja relación C/S).

Figura I.3.54. Geles CSH (alta relación C/S) y thompsonita.

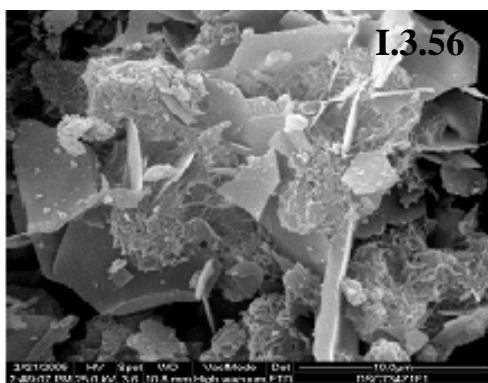
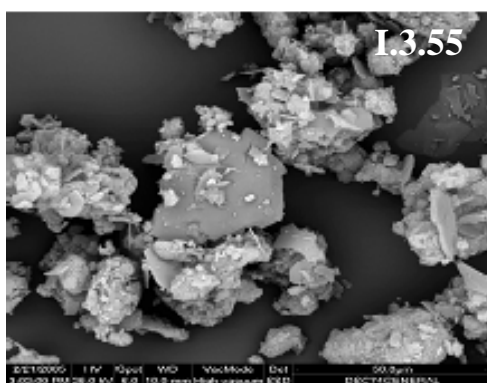


Figura I.3.55. Láminas (hidrotalcita y stratlingita) y geles, aspecto general.

Figura I.3.56. Detalle de la preparación anterior.

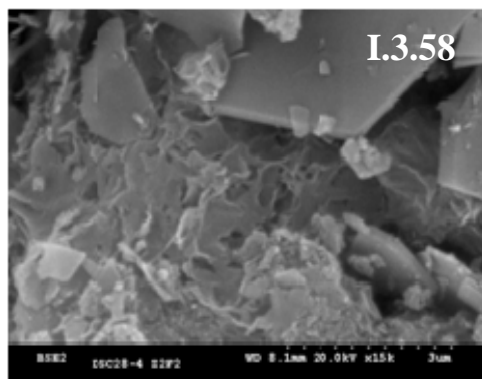
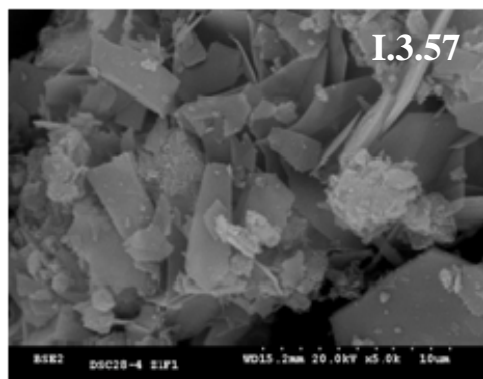


Figura I.3.57. Hidrotalcita laminar y geles.

Figura I.3.58. Láminas y geles, detalle.

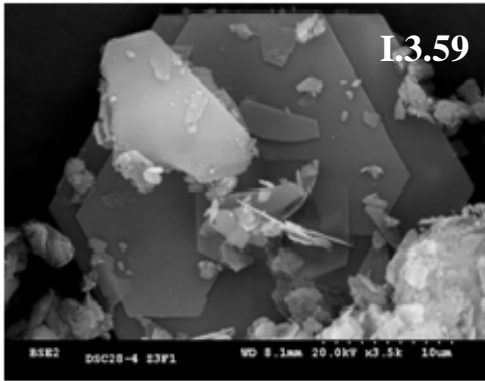


Figura I.3.59. Stratlingita laminar.

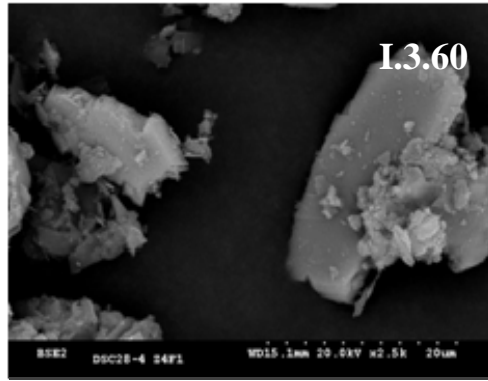


Figura I.3.60. Aluminato tetracálcico.

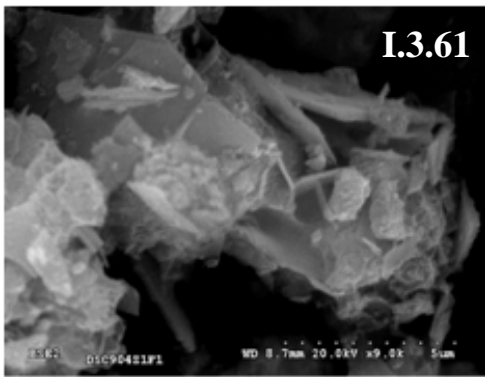


Figura I.3.61. Hidrotalcita laminar y geles.

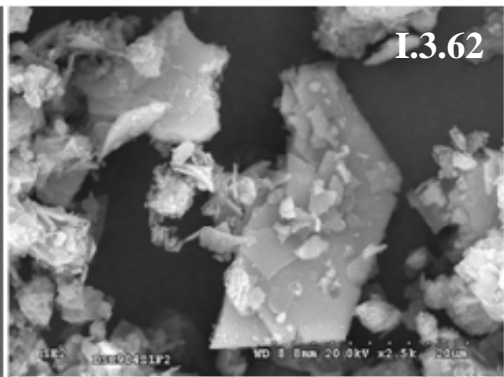


Figura I.3.62. Stratlingita laminar y geles.

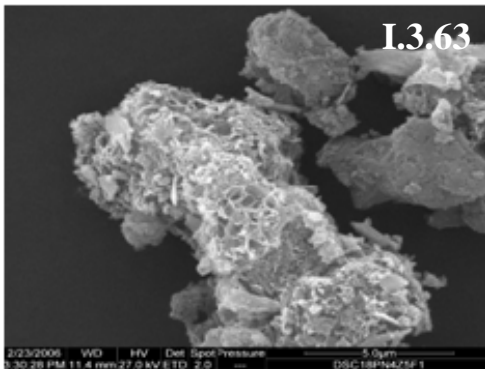


Figura I.3.63. Hidrotalcita laminar y geles.

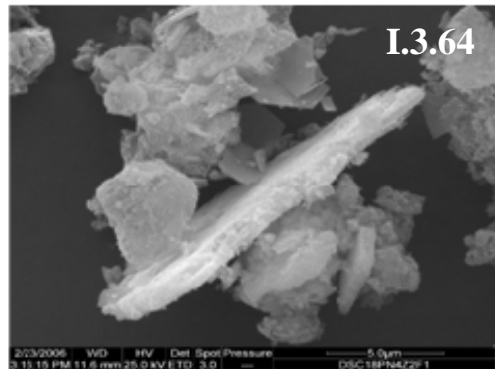


Figura I.3.64. Stratlingita e hidrotalcita laminar y geles.

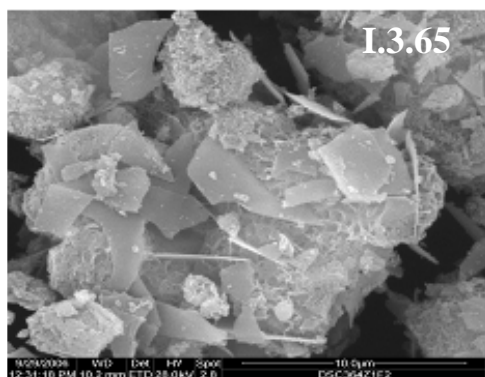


Figura I.3.65. Hidrotalcita laminar y geles.

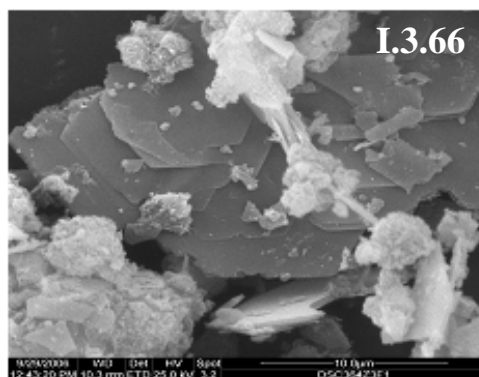


Figura I.3.66. Stratlingita hidrotalcita laminar y geles.

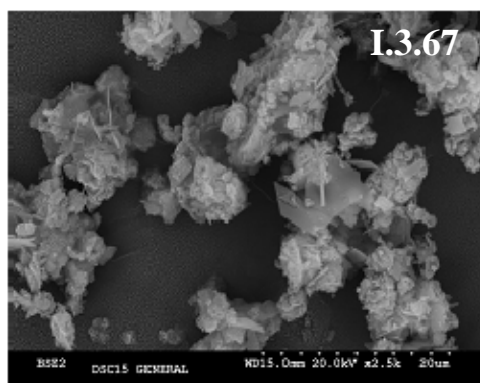


Figura I.3.67. Aspecto general de los agregados.

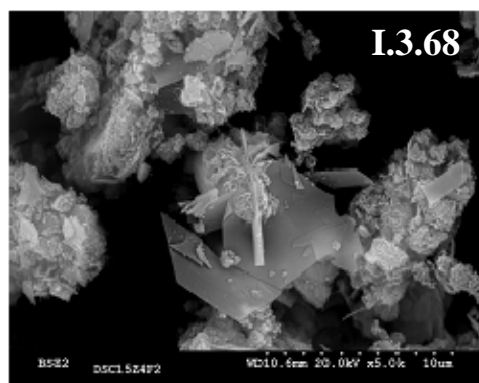


Figura I.3.68. Stratlingita y geles CSH.

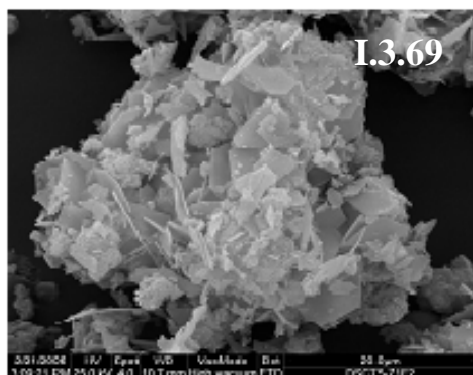


Figura I.3.69. Aspecto general de láminas y geles.

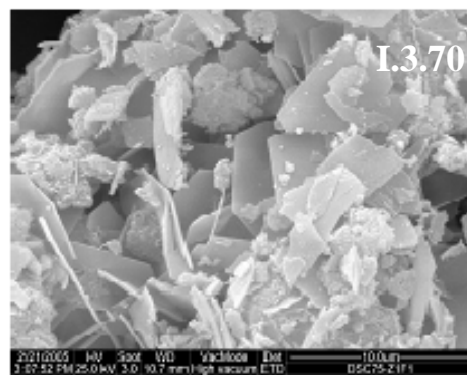


Figura I.3.70. Detalle de la imagen anterior.

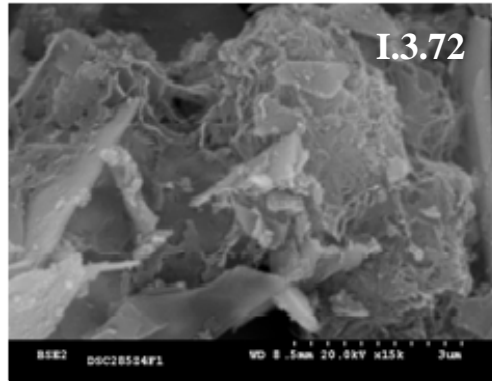
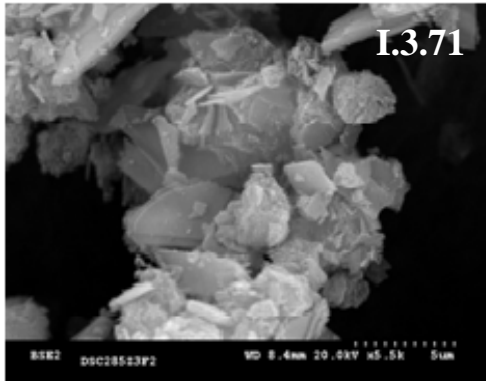


Figura I.3.71. Hidrotalcita laminar y geles.

Figura I.3.72. Láminas y geles, detalle.

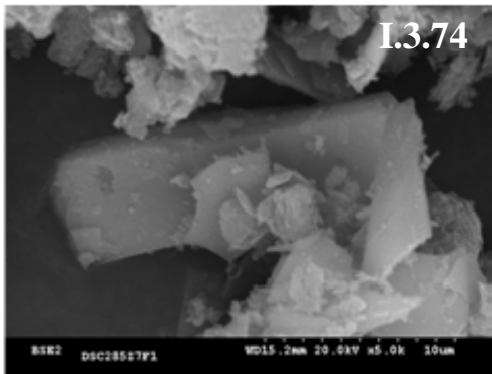
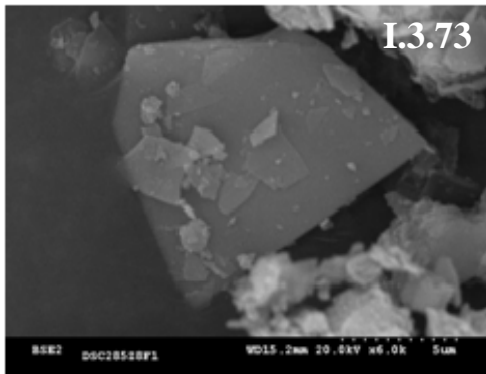


Figura I.3.73. Cristal de stratlingita.

Figura I.3.74. Cristales de aluminato tetracálcico.

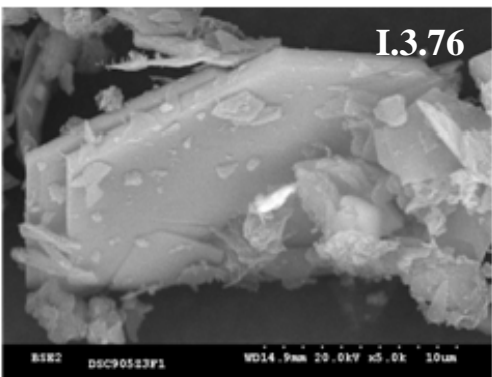
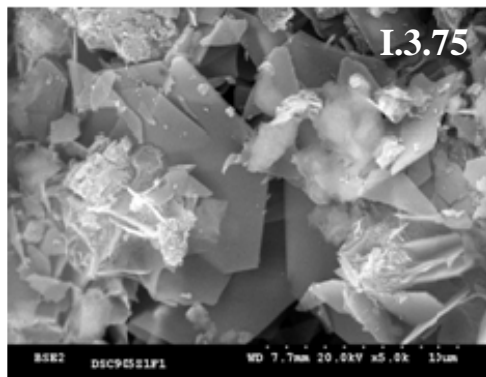
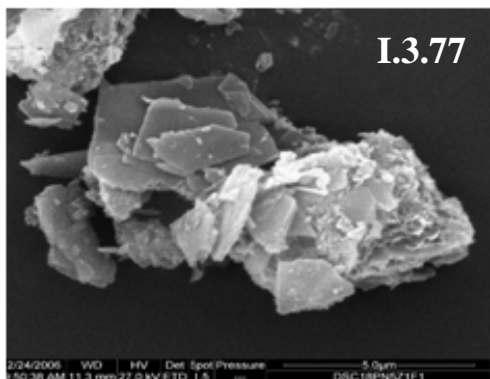
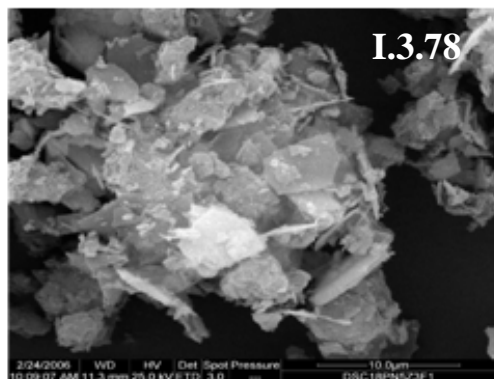


Figura I.3.75. Hidrotalcita laminar y geles.

Figura I.3.76. Stratlingita.



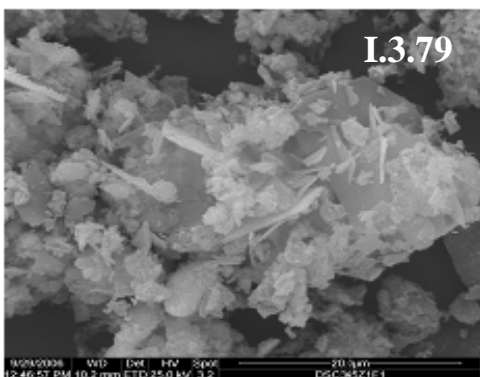
I.3.77



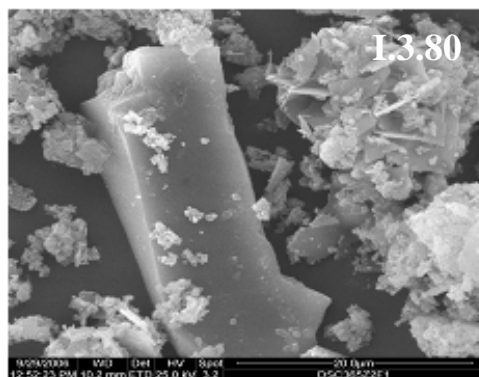
I.3.78

Figura I.3.77. Stratlingita laminar y geles.

Figura I.3.78. Agregados de stratlingita, hidrotalcitas y geles.



I.3.79



I.3.80

Figura I.3.79. Stratlingita laminar y geles.

Figura I.3.80. Calcita, agregados de stratlingita, y geles

## ANEXO I.4: MICROGRAFÍAS DEL SISTEMA LODO CALCINADO/CEMENTO

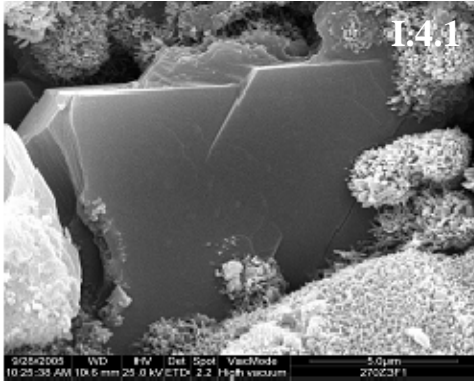


Figura I.4.1. Láminas de portlandita y geles.

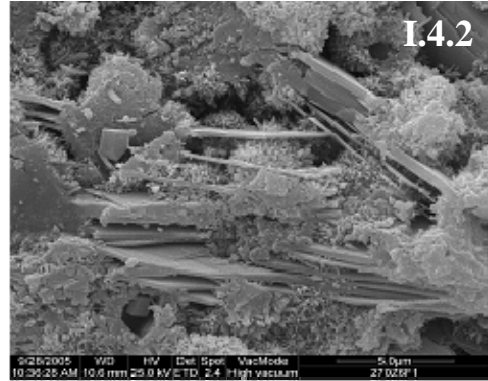


Figura I.4.2. Portlandita, alita y geles, aspecto general.

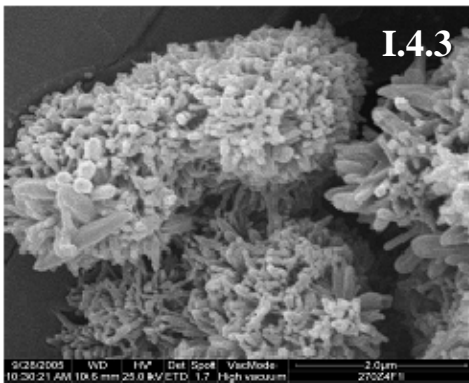


Figura I.4.3. Agregado de geles.

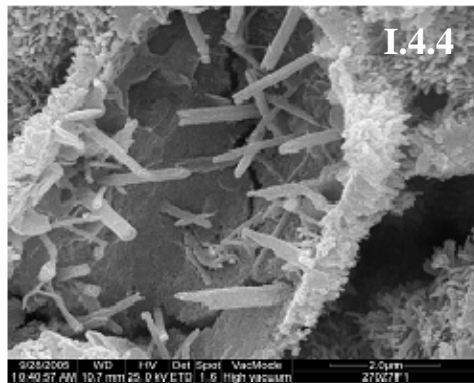


Figura I.4.4. Agregado de geles, detalle.

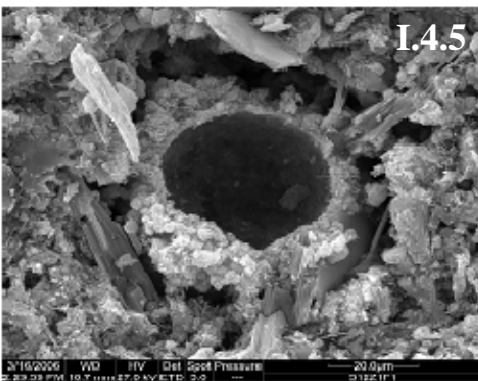


Figura I.4.5. Portlandita y alita, aspecto general.

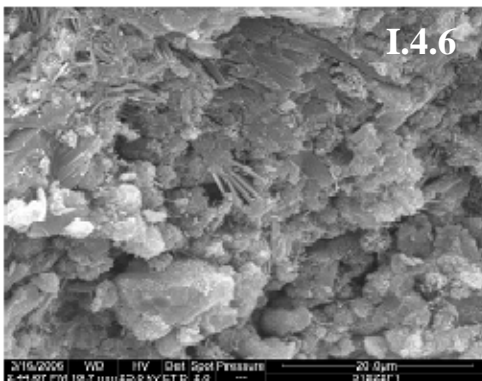


Figura I.4.6. Portlandita y alita, detalle.



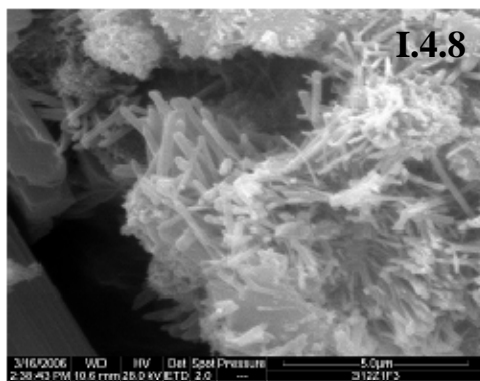
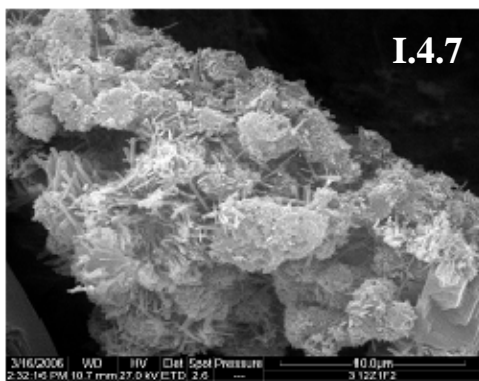


Figura I.4.7. Agregado de alita y geles.

Figura I.4.8. Agregado de alita y geles, detalle.

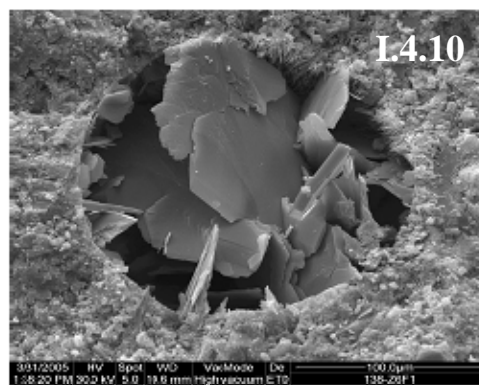
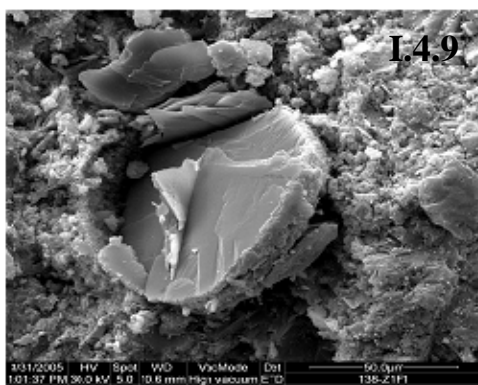


Figura I.4.9. Aspecto general.

Figura I.4.10. Láminas de portlandita.

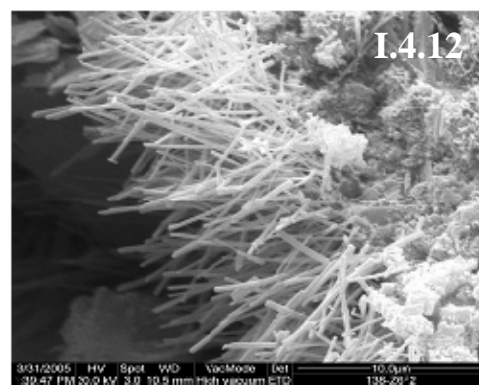
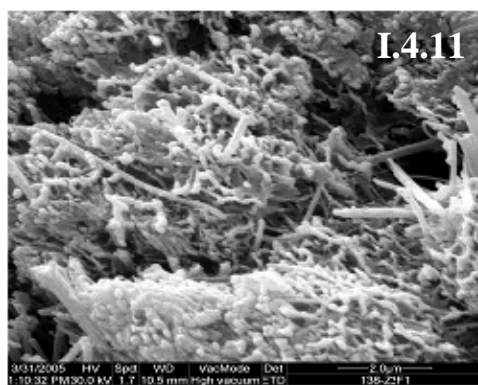


Figura I.4.11. Fibras de alita.

Figura I.4.12. Fibras de geles.



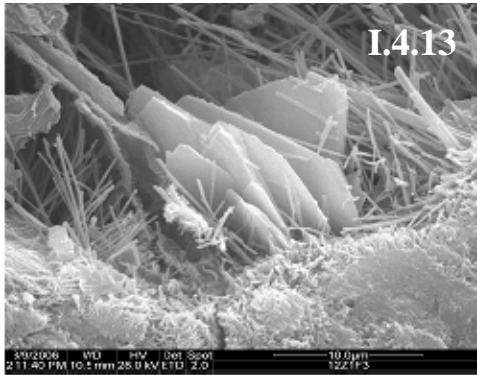


Figura I.4.13. Láminas de portlandita y geles CSH.

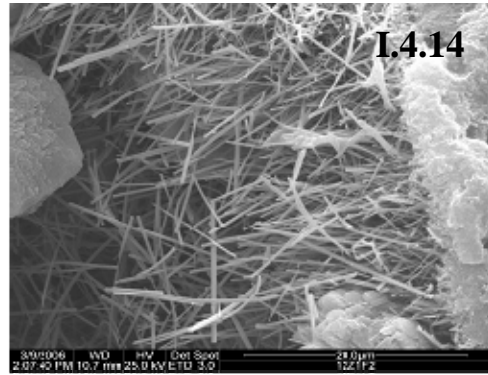


Figura I.4.14. Fibras de geles CSH.

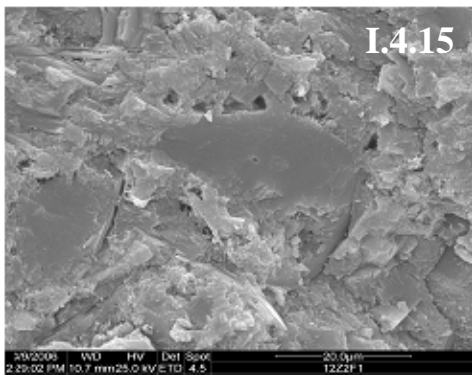


Figura I.4.15. Láminas de portlandita y alita.

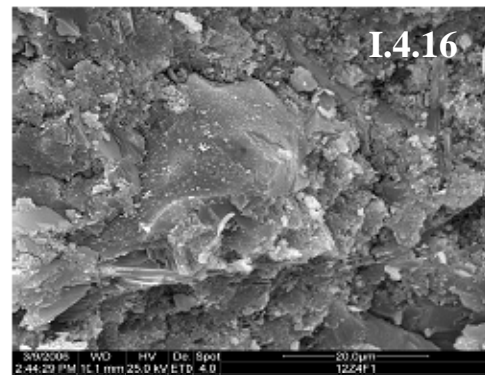


Figura I.4.16. Aspecto general.

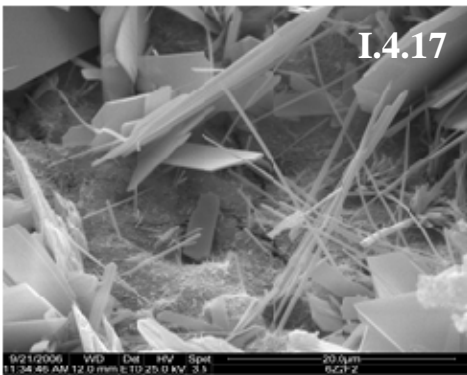


Figura I.4.17. Láminas de portlandita y geles CSH.

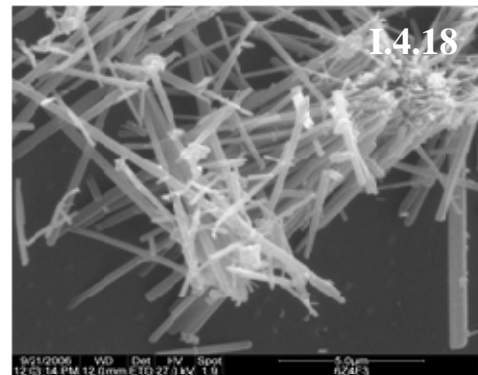


Figura I.4.18. Fibras de geles CSH.

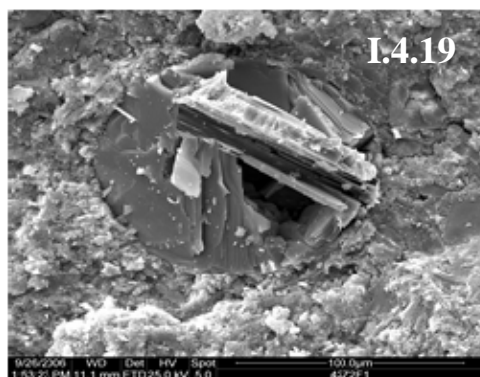


Figura I.4.19. Aspecto general.

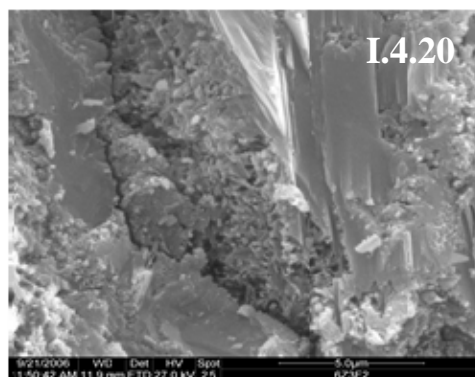


Figura I.4.20. Láminas de portlandita y alita.

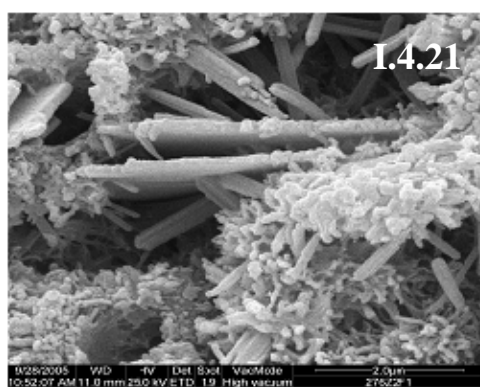


Figura I.4.21. Alita laminar y agregado de geles.



Figura I.4.22. Alita laminar y geles, detalle.



Figura I.4.23. Alita laminar, portlandita y agregado de geles.

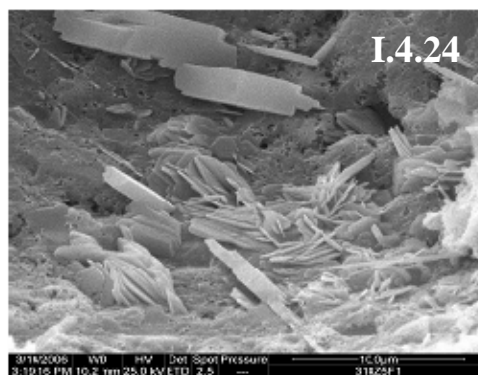


Figura I.4.24. Alita laminar y portlandita, detalle.

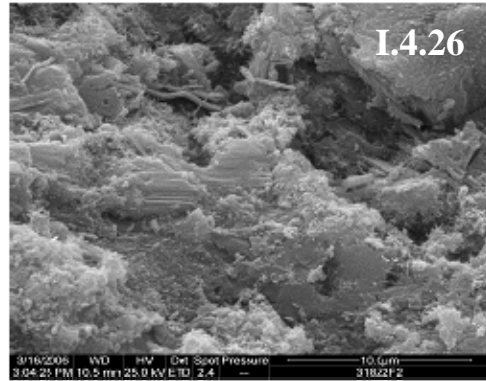
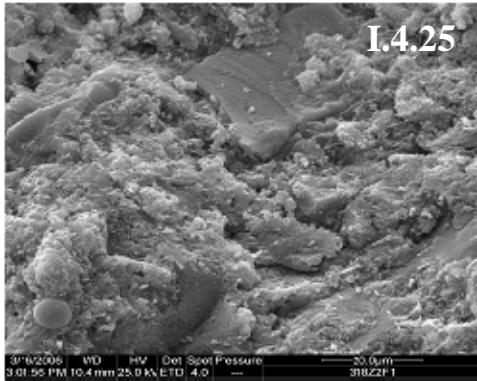


Figura I.4.25. Portlandita laminar y agregados.

Figura I.4.26. Hidrotalcita laminar y agregados.

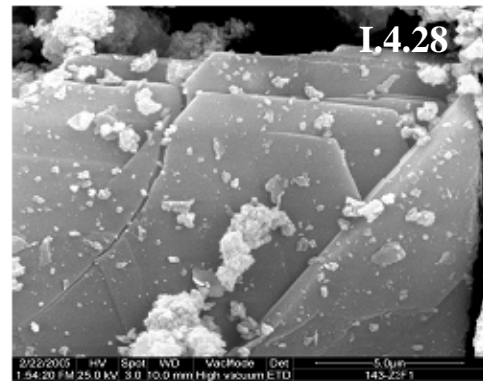
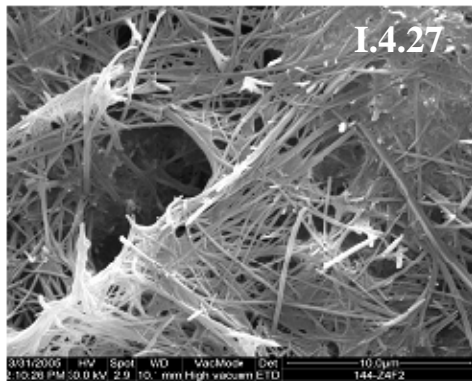


Figura I.4.27. Fibras de geles.

Figura I.4.28. Láminas de aluminato.

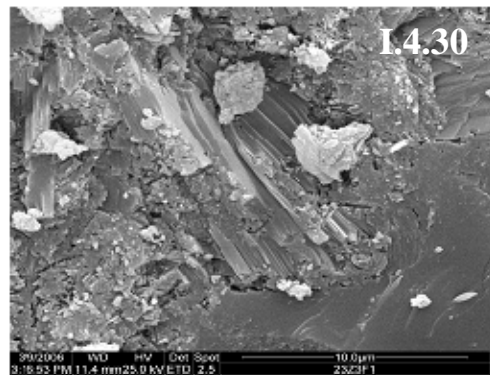
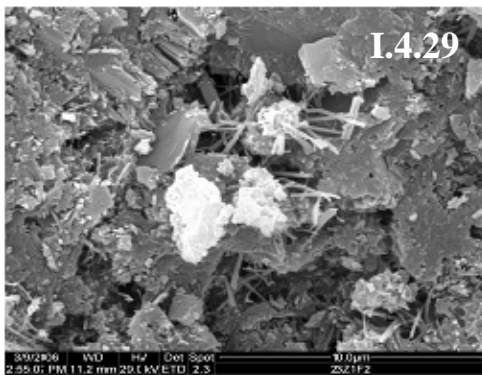


Figura I.4.29. Láminas de portlandita alita y fibras de geles.

Figura I.4.30. Portlandita alita y cemento, aspecto general.

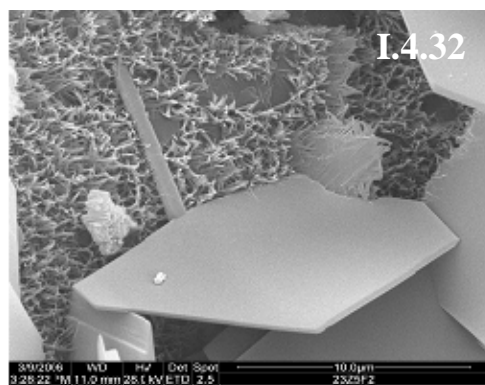


Figura I.4.31. Láminas de silicatos y agregados de geles.

Figura I.4.32. Detalle de láminas de compuestos tipo hidrotalcita y geles fibrosos.

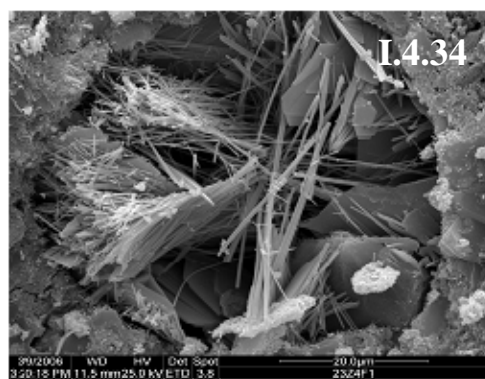
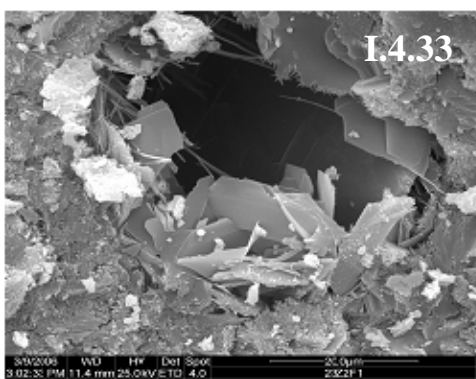


Figura I.4.33. Aluminatos laminares y fibrosos.

Figura I.4.34. Detalle de láminas y fibras de aluminatos.

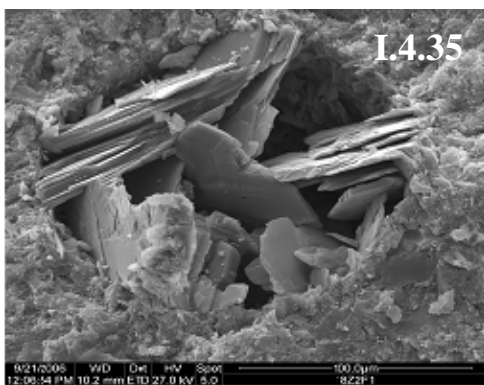


Figura I.4.35. Láminas de portlandita.

Figura I.4.36. Portlandita y alita, aspecto general.

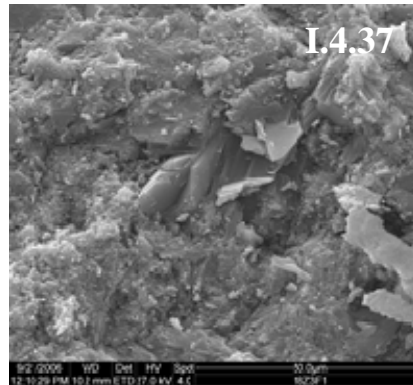


Figura I.4.37. Láminas de silicatos y agregados de geles.

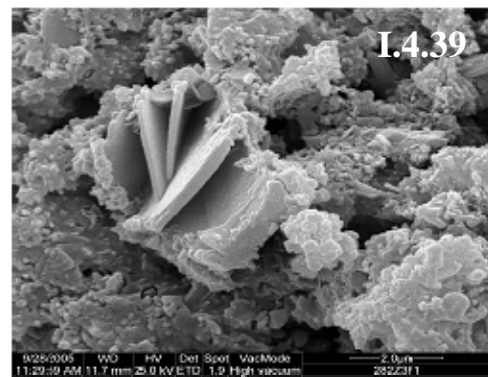
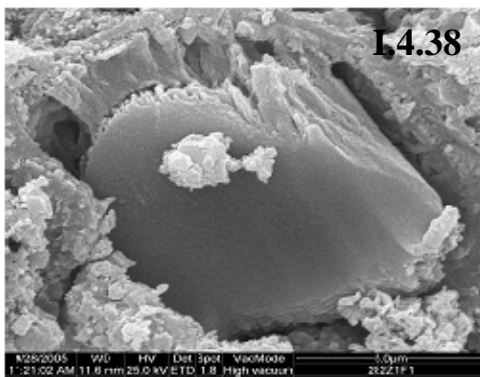


Figura I.4.38. Portlandita y agregados.

Figura I.4.39. Alita laminar y fibras de geles, detalle.



Figura I.4.40. Hidrotalcita laminar y agregado de geles.

Figura I.4.41. Hidrotalcita laminar y fibras de geles, detalle.

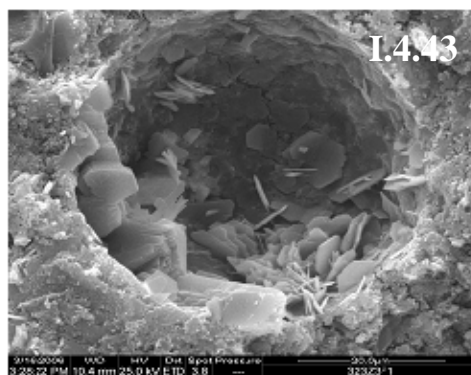
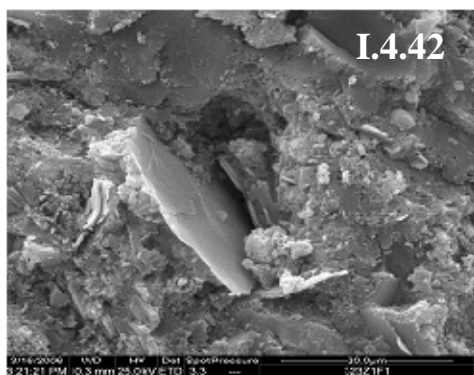


Figura I.4.42. Hidrotalcita laminar, alita compacta y agregados.

Figura I.4.43. Aluminatos y portlandita laminar.

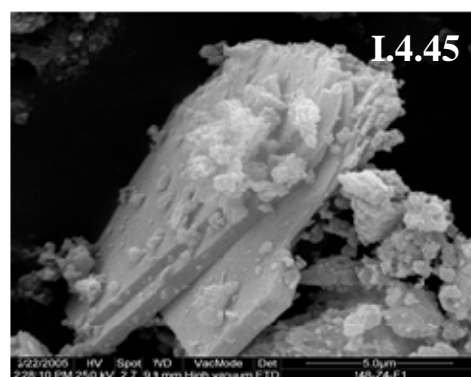
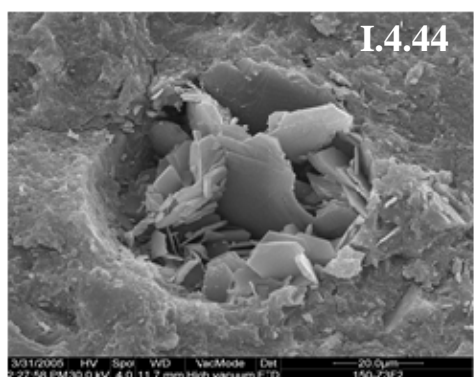


Figura I.4.44. Láminas de portlandita, alita compacta y agregados.

Figura I.4.45. Alita laminar, detalle.

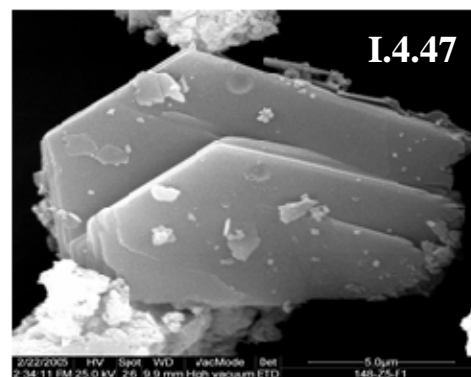
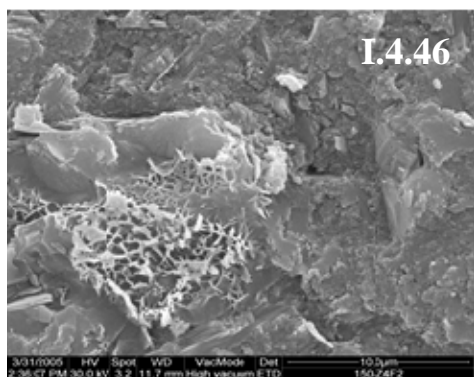


Figura I.4.46. Placas de aluminato y agregado.

Figura I.4.47. Láminas de aluminato, detalle.



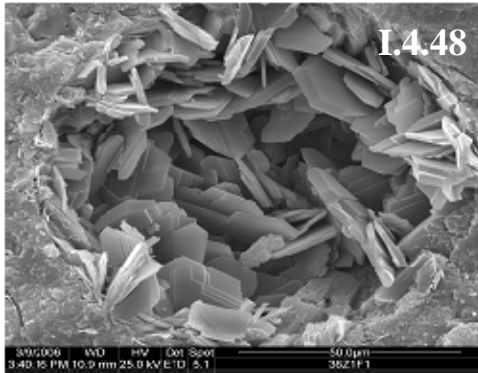


Figura I.4.48. Láminas de aluminato.

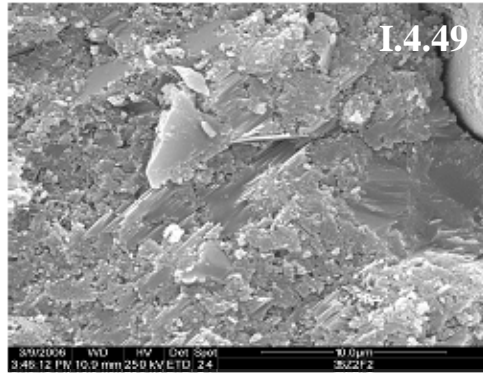


Figura I.4.49. Placas de alita y agregados.

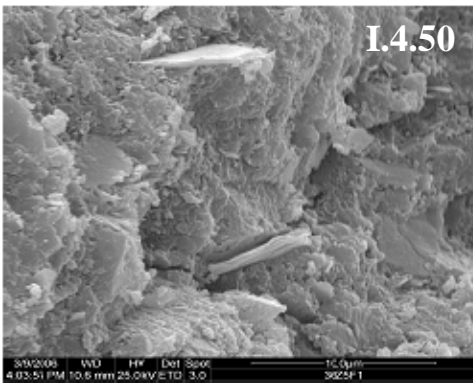


Figura I.4.50. Láminas de hidrotalcita y agregados.

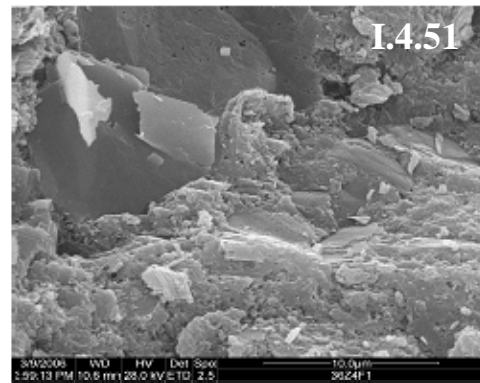


Figura I.4.51. Portlandita, hidrotalcita y alita, aspecto general.

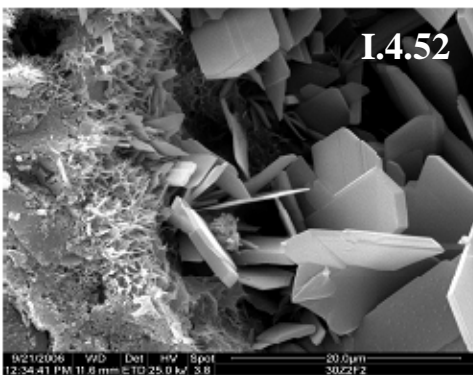


Figura I.4.52. Láminas de aluminato y fibras de geles.

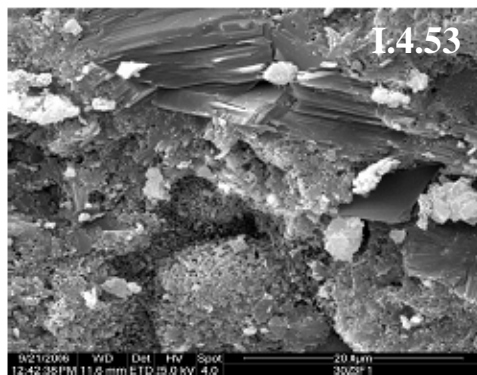


Figura I.4.53. Placas de alita y agregados.

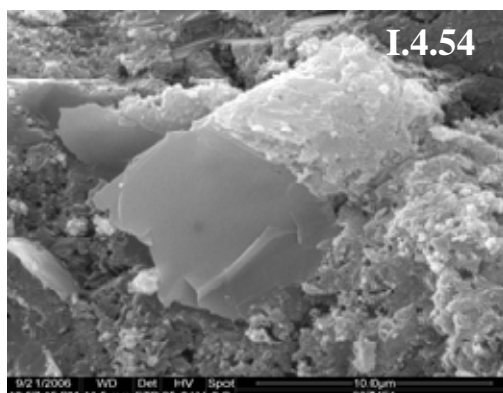


Figura I.4.54. Láminas de hidrotalcita y agregados.

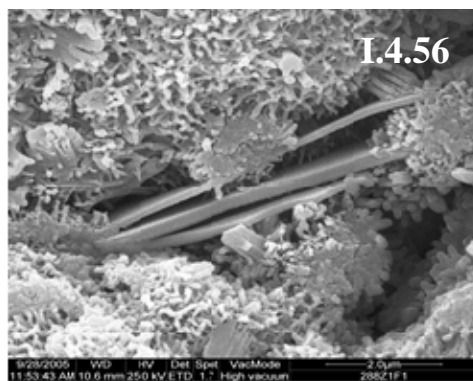
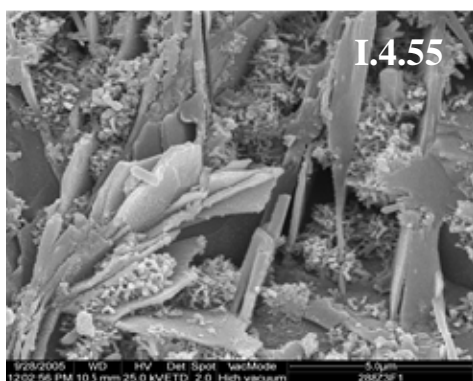


Figura I.4.55. Agregados de geles y láminas de alita.

Figura I.4.56. Láminas de alita, detalle.

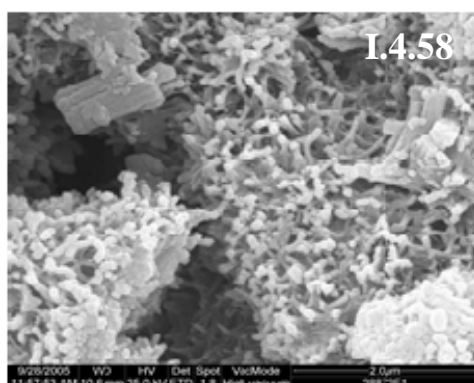
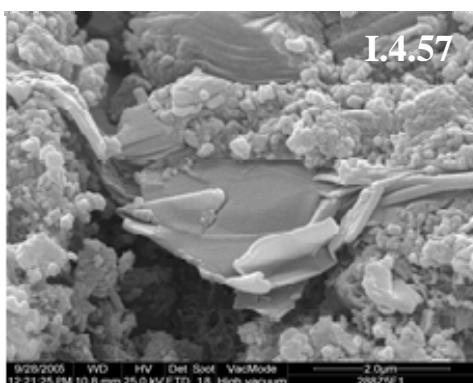


Figura I.4.57. Láminas de hidrotalcita.

Figura I.4.58. Agregados de geles, detalle.



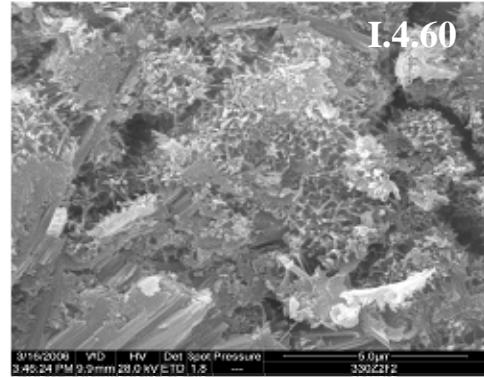
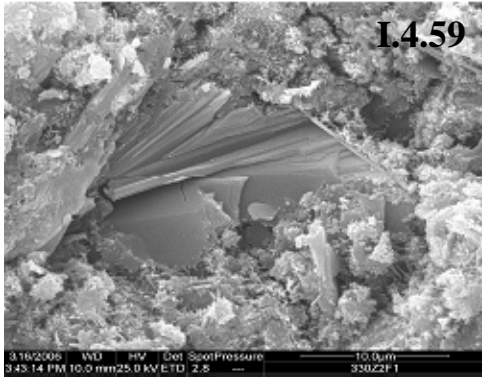


Figura I.4.59. Portlandita y agregados de geles.

Figura I.4.60. Portlandita laminar y geles, detalle.

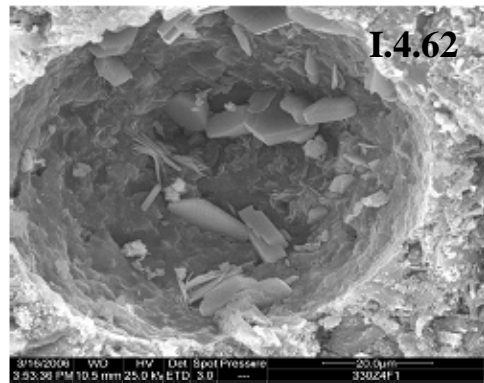
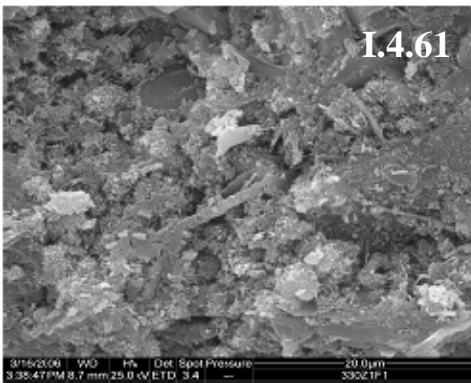


Figura I.4.61. Agregados de geles y láminas de hidrotalcita y alita.

Figura I.4.62. Láminas de aluminato y portlandita.

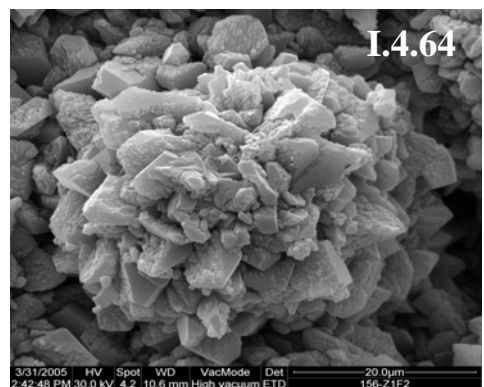
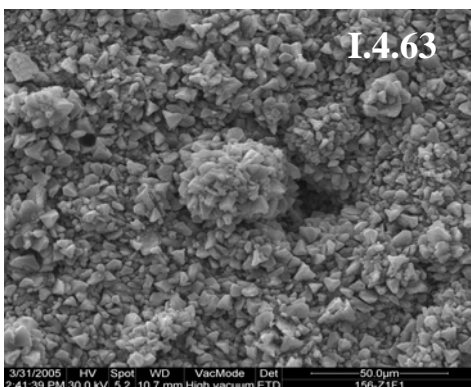


Figura I.4.63. Aspecto general de la muestra.

Figura I.4.64. Detalle de los cristales de calcita.

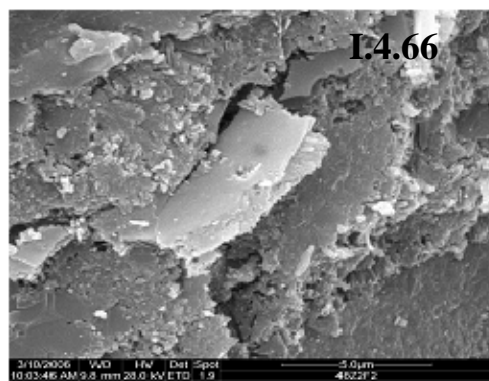
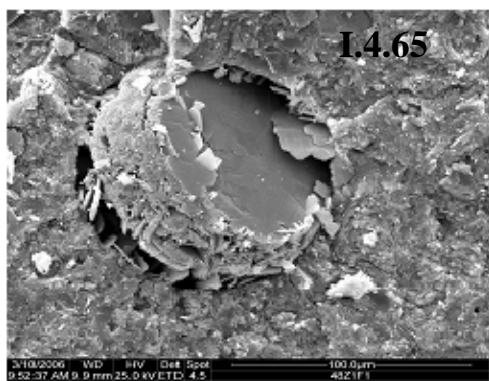


Figura I.4.65. Láminas de portlandita y agregados.  
Figura I.4.66. Láminas de hidrotalcita, aspecto general.

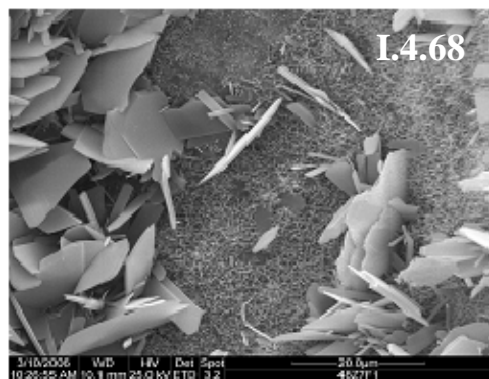
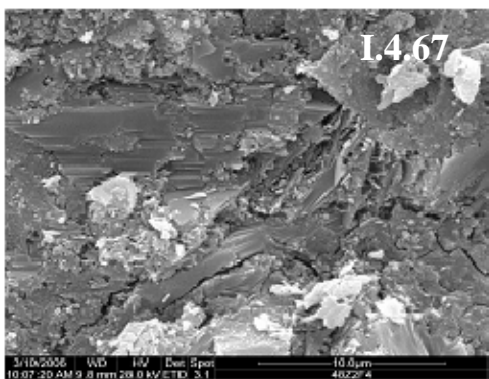


Figura I.4.67. Láminas de alita y agregados.  
Figura I.4.68. Láminas de portlandita y geles.

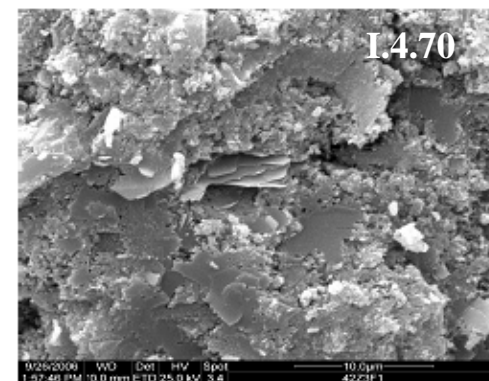
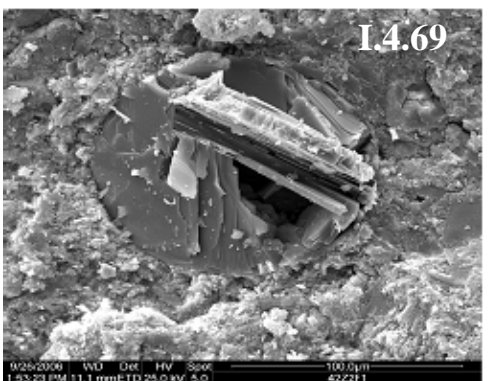
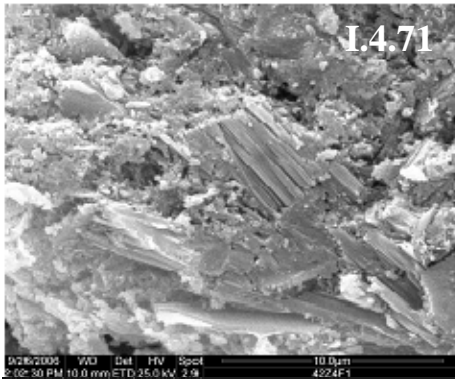
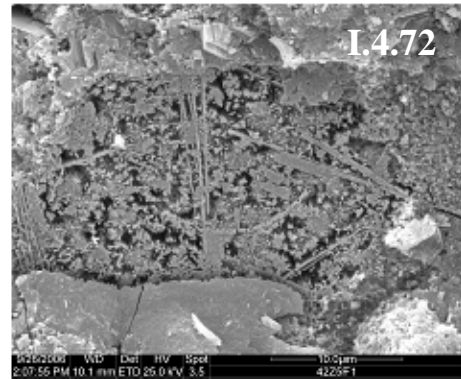


Figura I.4.69. Láminas de portlandita y agregados.  
Figura I.4.70. Láminas de hidrotalcita en el cemento, aspecto general.



I.4.71



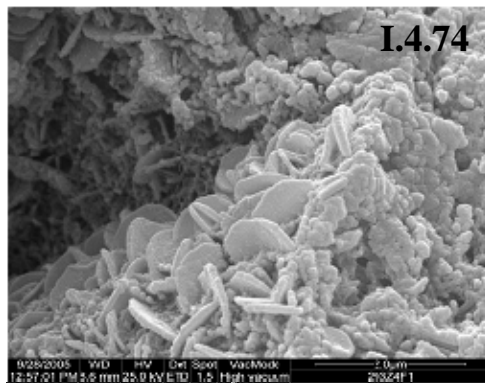
I.4.72

Figura I.4.71. Láminas de alita y agregados.

Figura I.4.72. Láminas de alita en el cemento, aspecto general.



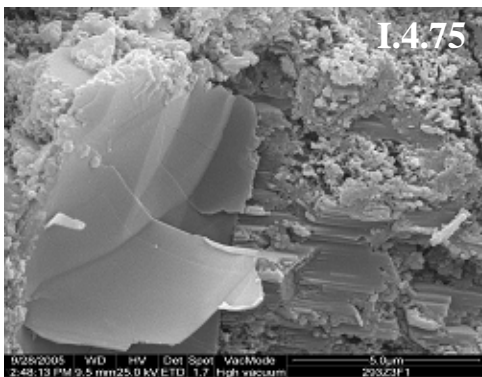
I.4.73



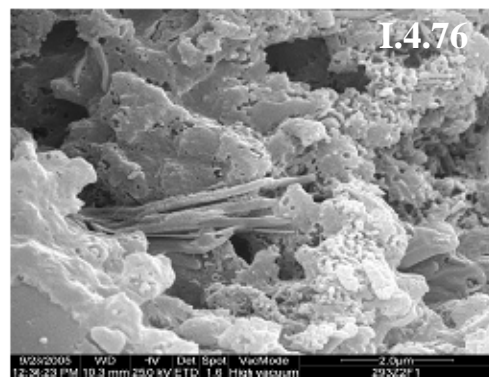
I.4.74

Figura I.4.73. Hidrotalcita laminar y agregado de geles.

Figura I.4.74. Hidrotalcita laminar y geles, detalle.



I.4.75



I.4.76

Figura I.4.75. Portlandita y alita laminar.

Figura I.4.76. Agregados y fibras de geles, detalle.

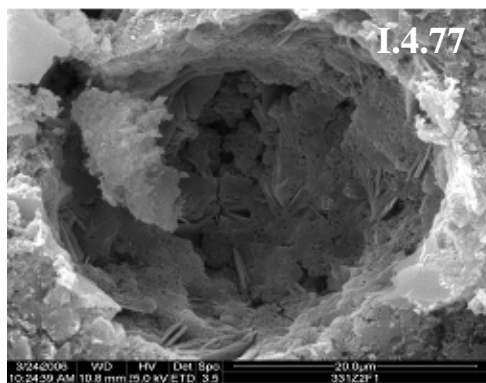


Figura I.4.77. Aluminatos laminares y geles.

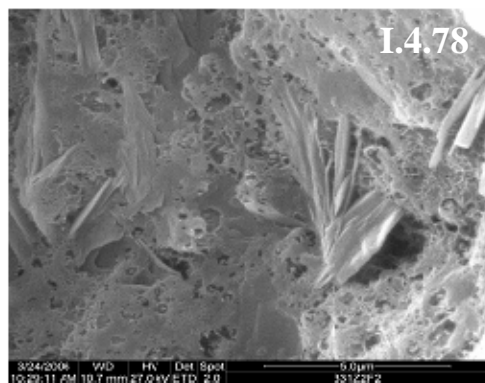


Figura I.4.78. Aluminatos y geles, detalle.

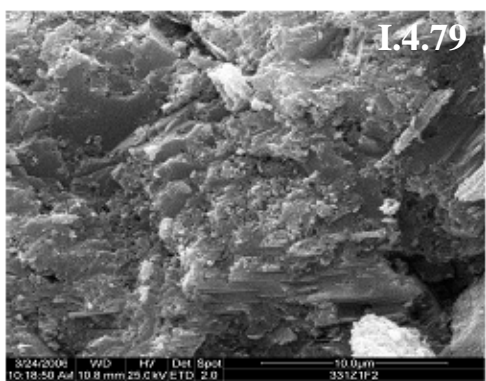


Figura I.4.79. Alita laminar compacta.

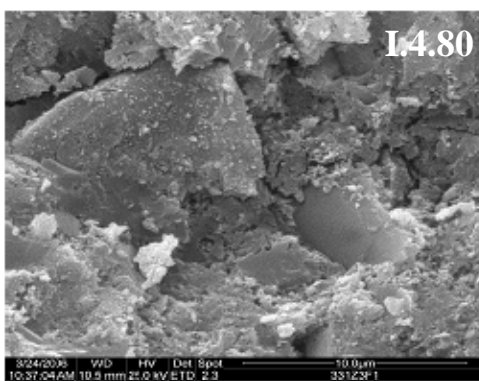


Figura I.4.80. Portlandita laminar compacta.

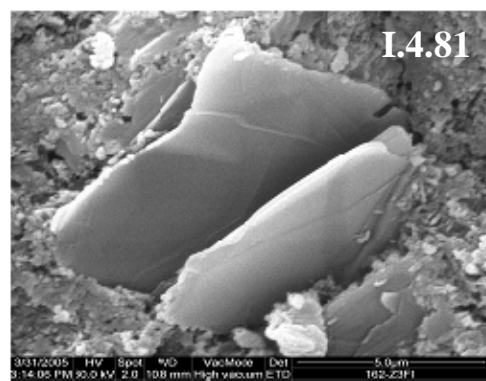


Figura I.4.81. Láminas de hidrotalcita.

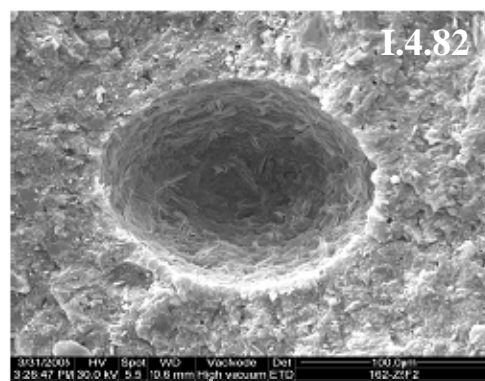


Figura I.4.82. Láminas de aluminato y agregado.

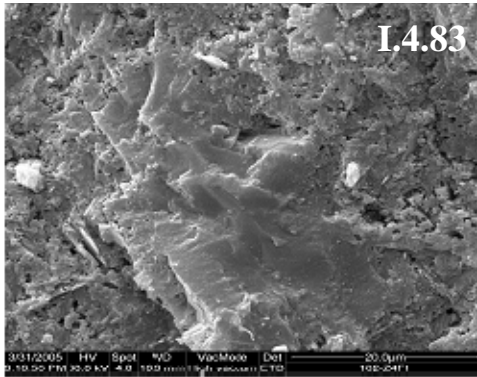


Figura I.4.83. Placas de hidrotalcita y alita.

Figura I.4.84. Placas de alita, geles y agregados.

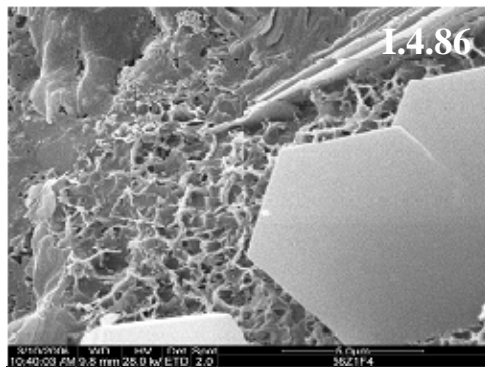
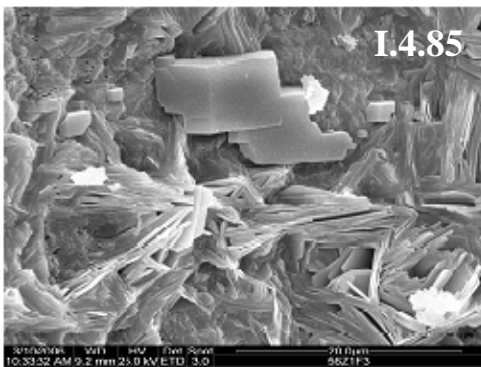


Figura I.4.85. Láminas de aluminatos y cristales de calcita.

Figura I.4.86. Láminas de aluminato y geles, detalle.



Figura I.4.87. Placas de hidrotalcita y alita.

Figura I.4.88. Placas de alita, hidrotalcita y agregados.

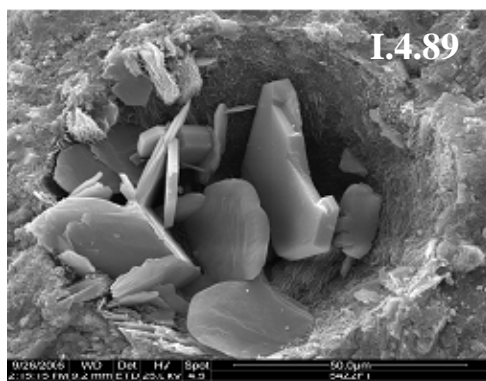


Figura I.4.89. Láminas de aluminatos.

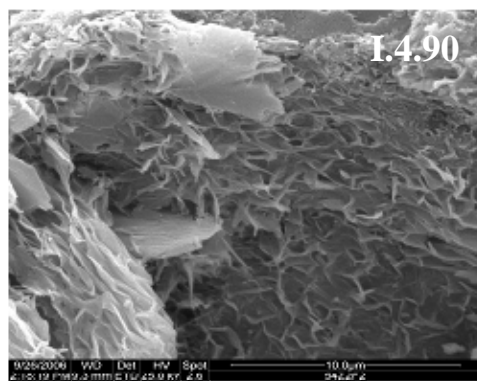


Figura I.4.90. Láminas de hidrotalcitas en el cemento, detalle.

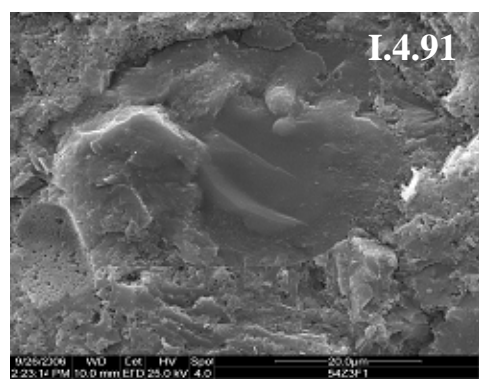


Figura I.4.91. Portlandita y agregados.

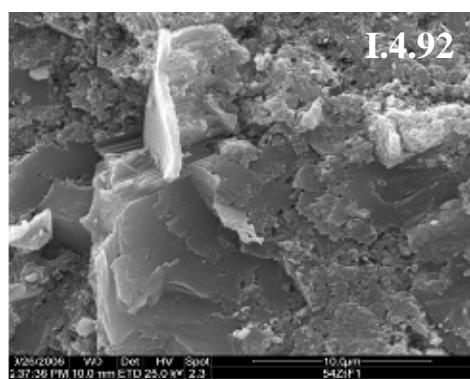


Figura I.4.92. Placas de alita y agregados.

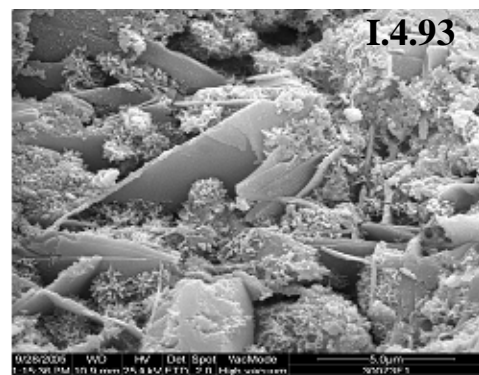


Figura I.4.93. Alita laminar y geles.

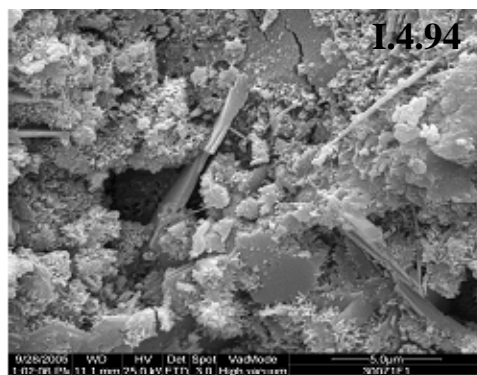


Figura I.4.94. Agregados de geles, láminas de alita y portlandita compacta.





Figura I.4.95. Alita laminar y geles.

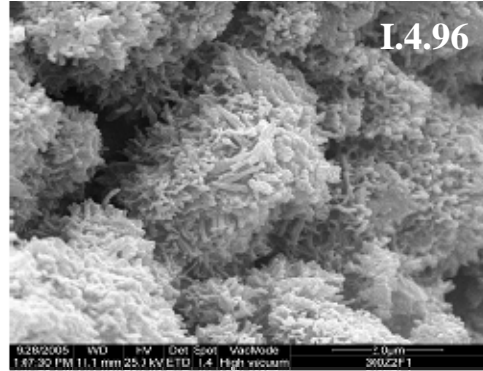


Figura I.4.96. Agregados de geles, detalle.

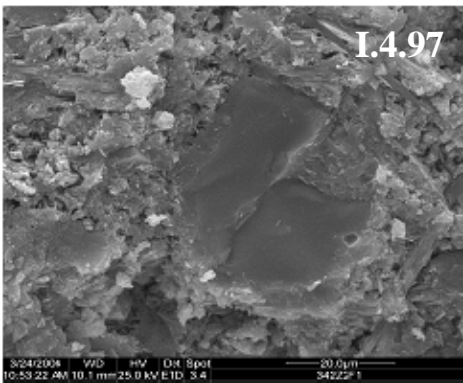


Figura I.4.97. Portlandita compacta, alita laminar y geles.

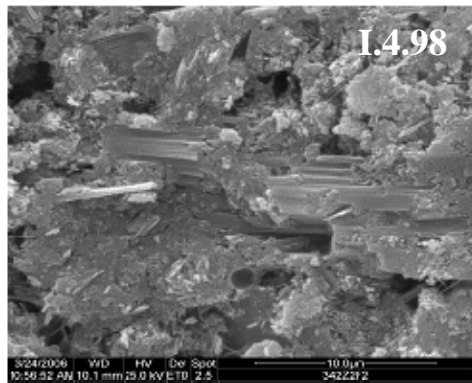


Figura I.4.98. Agregados de geles y láminas de alita.

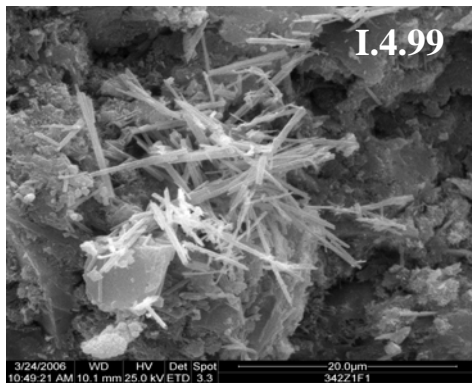


Figura I.4.99. Alita laminar y geles.

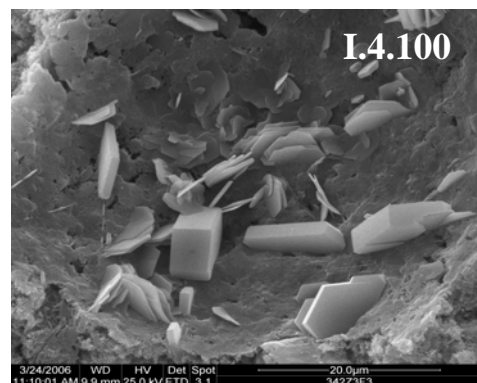


Figura I.4.100. Láminas de aluminato

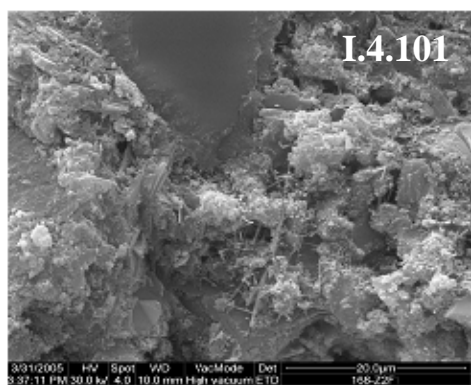


Figura I.4.101. Aluminatos y agregados con hidrotalcita, alita y portlandita.

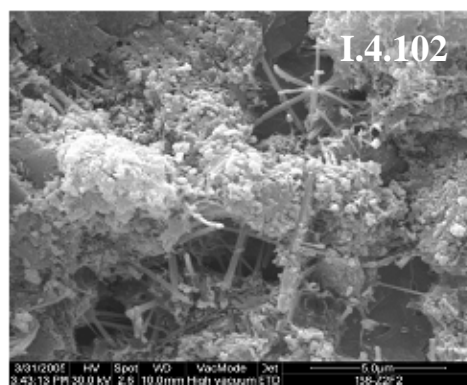


Figura I.4.102. Aluminato laminar y geles.

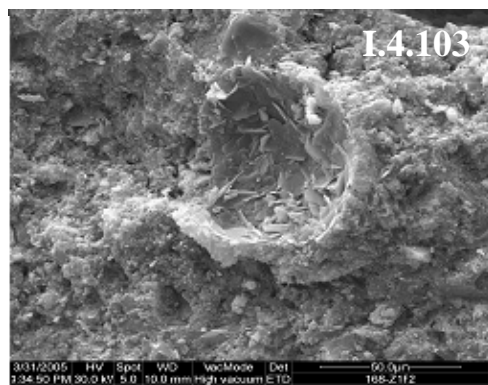


Figura I.4.103. Portlandita, alita laminar y fibrosa.

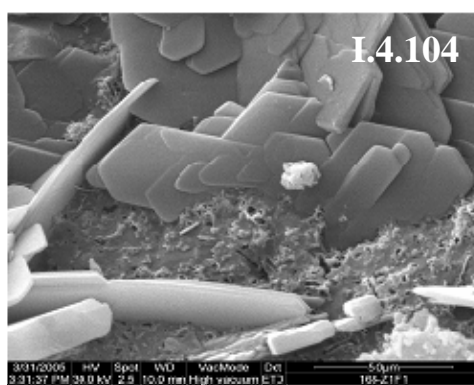


Figura I.4.104. Fibras y láminas de alita, detalle.

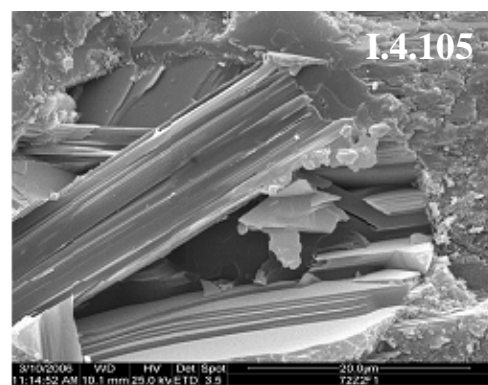


Figura I.4.105. Placas de portlandita y agregados.

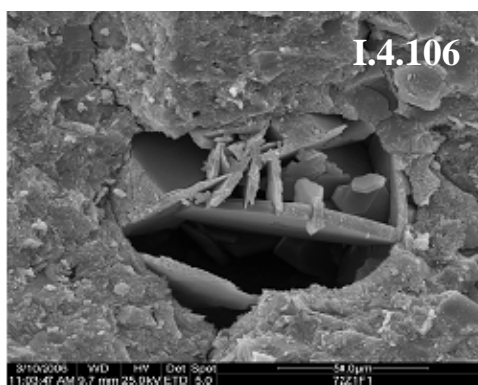


Figura I.4.106. Aluminato laminar y agregados.



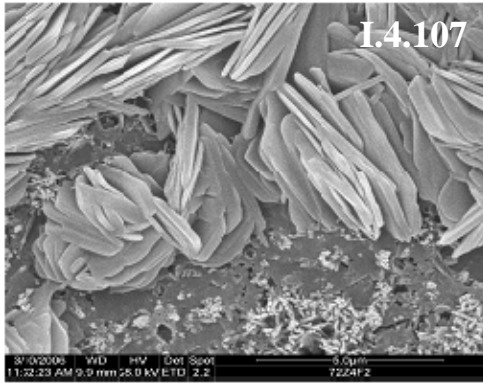


Figura I.4.107. Alita laminar y agregados.

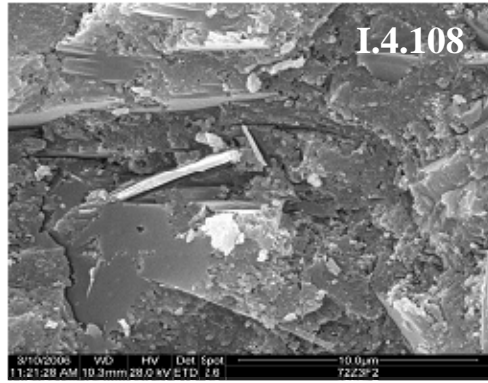


Figura I.4.108. Portlandita, láminas de alita e hidrotalcita y agregados.

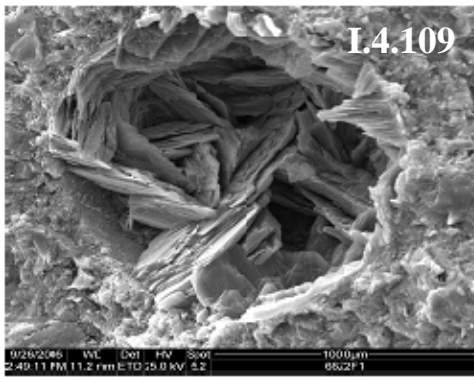


Figura I.4.109. Placas de portlandita y agregados.

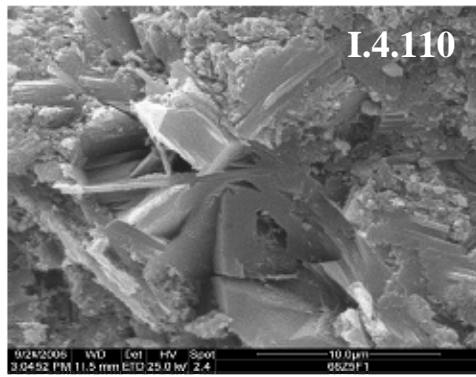


Figura I.4.110. Portlandita y agregados.

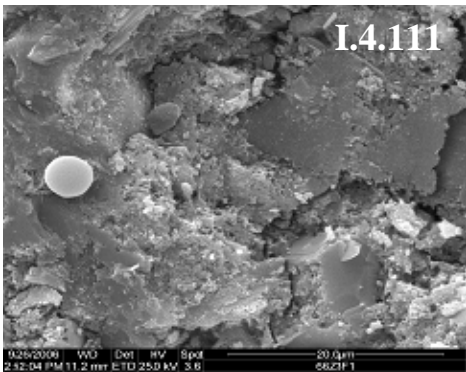


Figura I.4.111. Alita compacta y agregados.

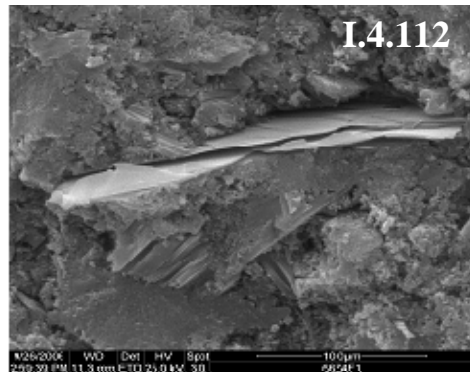


Figura I.4.112. Portlandita, hidrotalcita laminar y agregados.

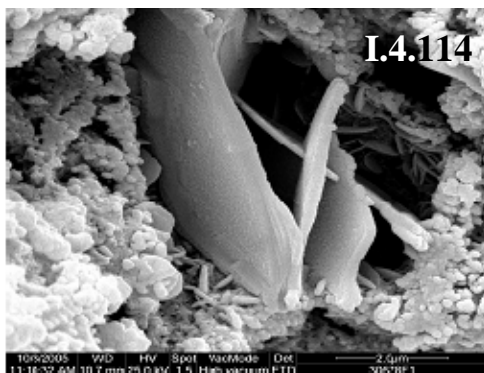
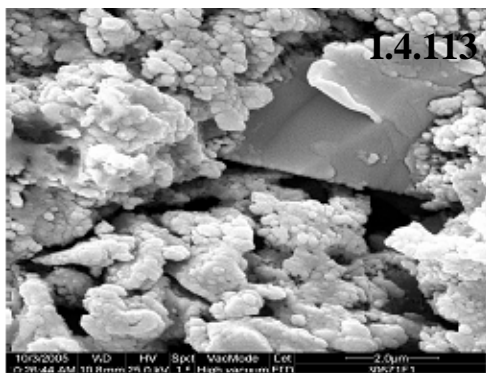


Figura I.4.113. Portlandita laminar y geles.  
Figura I.4.114. Aluminato laminar y geles, detalle.

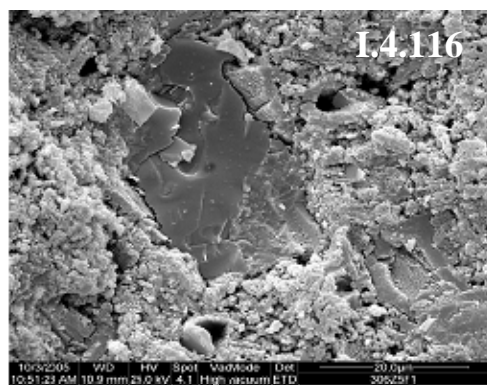
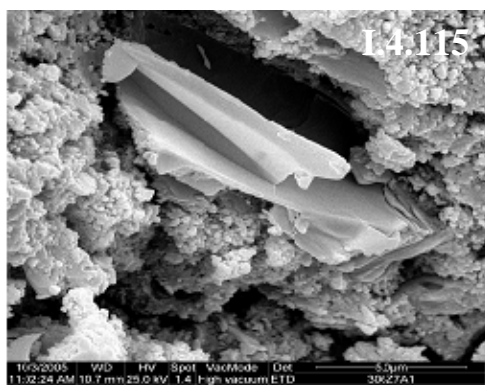


Figura I.4.115. Hidrotalcita laminar.  
Figura I.116. Alita compacta y agregados

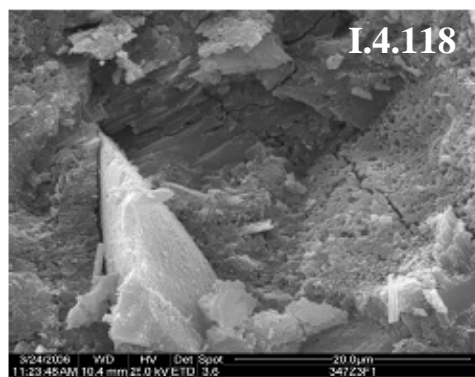
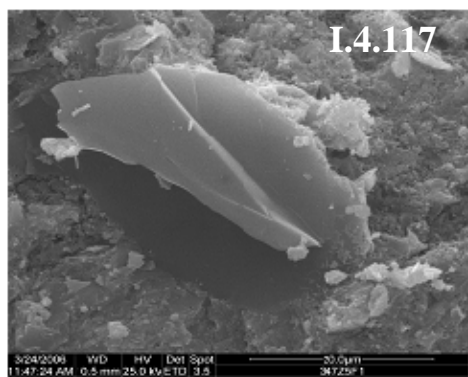


Figura I.4.117. Portlandita laminar y agregados.  
Figura I.4.118. Alita compacta y agregados.

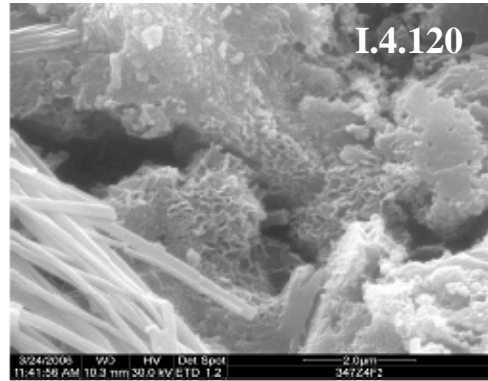
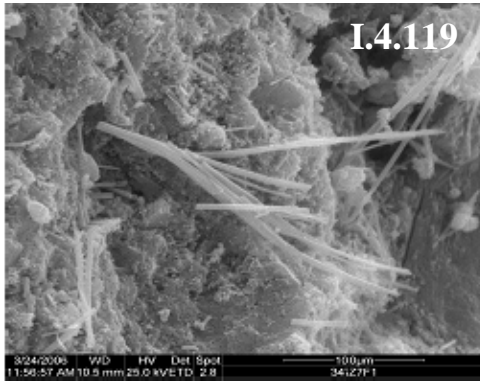


Figura I.4.119. Portlandita laminar, fibras y agregados de geles.

Figura I.4.120. Agregados de geles, detalle.

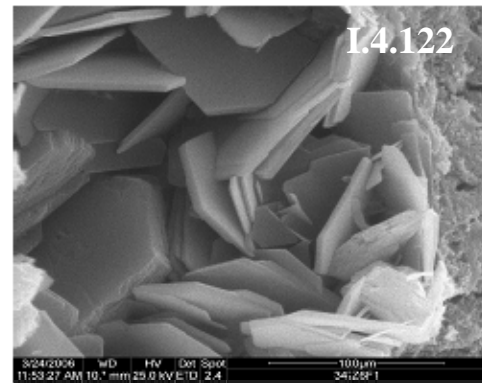
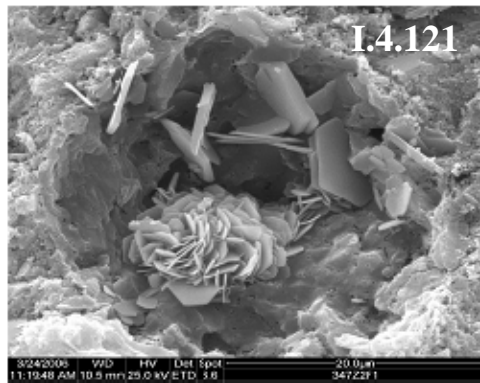


Figura I.4.121. Aluminato laminar y agregados.

Figura I.4.122. Aluminato laminar, detalle

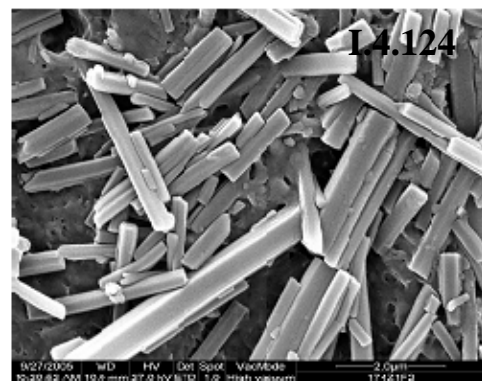


Figura I.4.123. Prismas de hidrotalcita.

Figura I.4.124. Hidrotalcita, detalle de agrupación de prismas.



Figura I.4.125. Alita compacta, hidrotalcita y agregado.



Figura I.4.126. Portlandita laminar e hidrotalcita, detalle.

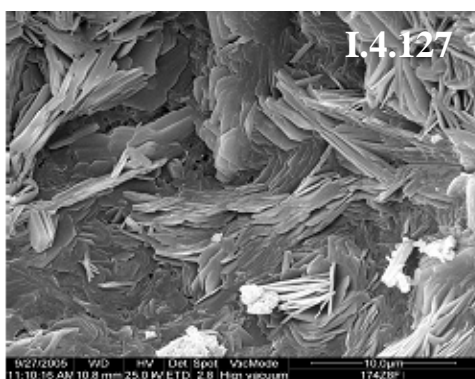


Figura I.4.127. Láminas de aluminato.

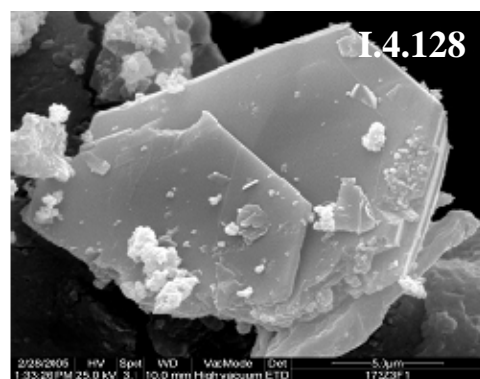


Figura I.4.128. Aluminato laminar y detalle.

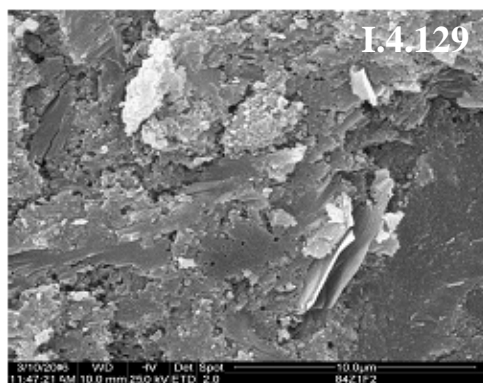


Figura I.4.129. Alita compacta, láminas de hidrotalcita y agregados.

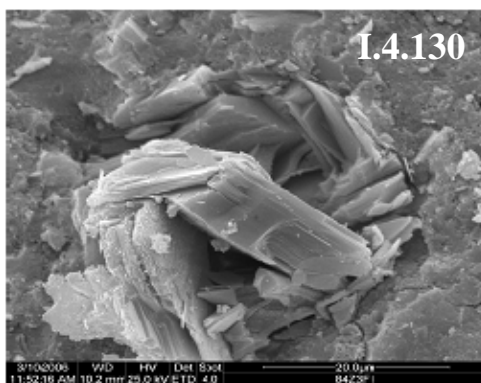


Figura I.4.130. Portlandita laminar.

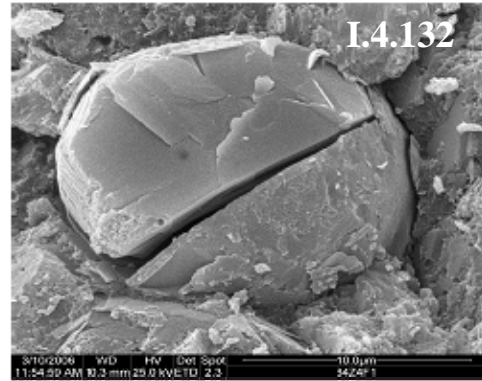
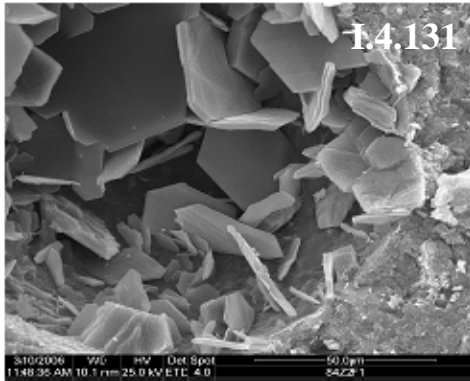


Figura I.4.131. Láminas de aluminato y agregados.

Figura I.4.132. Aluminato laminar y agregados.

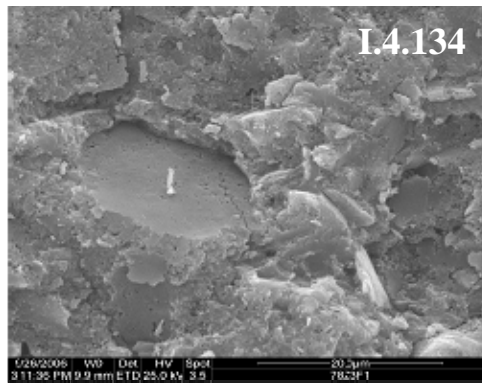
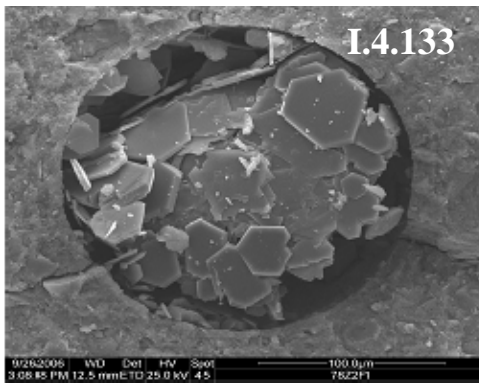


Figura I.4.133. Láminas de aluminatos.

Figura I.4.134. Alita compacta, hidrotalcita laminar y agregados.

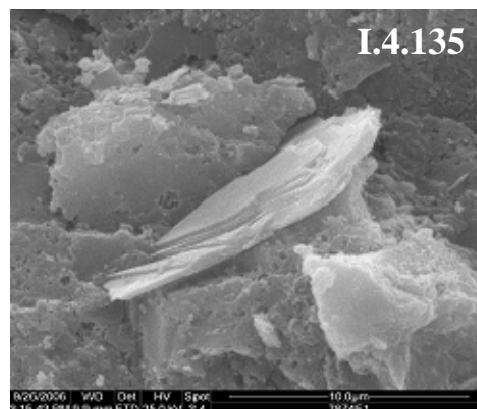


Figura I.4.135. Hidrotalcita laminar y agregados.



Figura I.4.136. Portlandita compacta y laminar.



Figura I.4.137. Alita laminar y geles, detalle.



Figura I.4.138. Portlandita compacta y láminas de hidrotalcita.

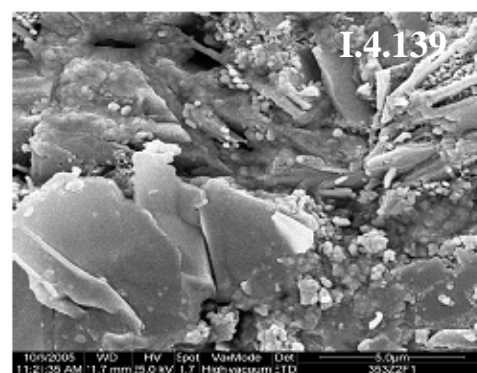


Figura I.4.139. Alita laminar y compacta, detalle.

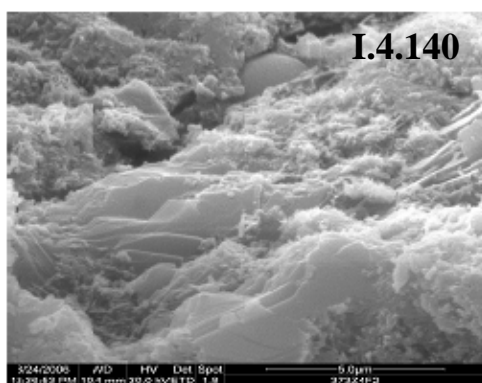


Figura I.4.140. Láminas y fibras de alita y agregados de geles.

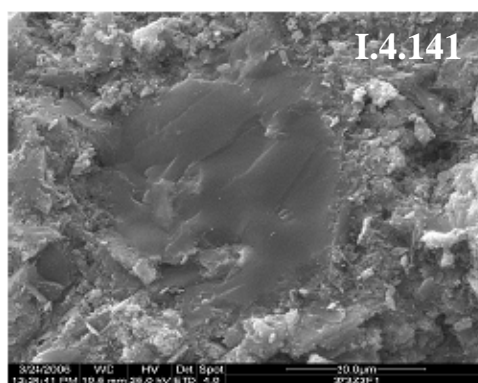


Figura I.4.141. Portlandita compacta y agregados.



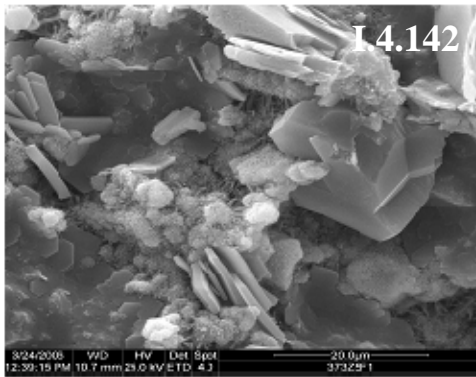


Figura I.4.142. Aluminato laminar y agregados de geles.

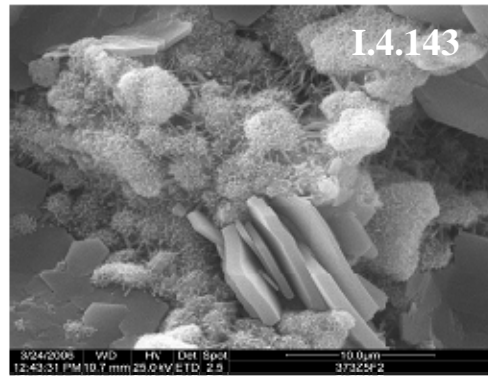


Figura I.4.143. Aluminato laminar y geles, detalle.

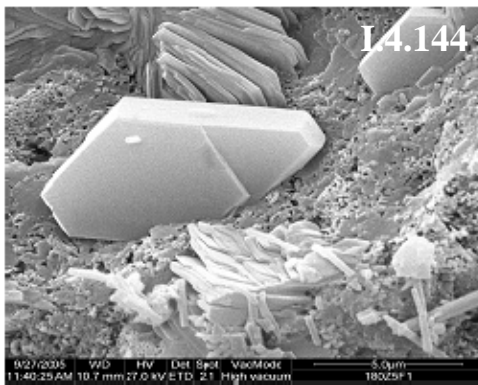


Figura I.4.144. Portlandita laminar y aluminatos.

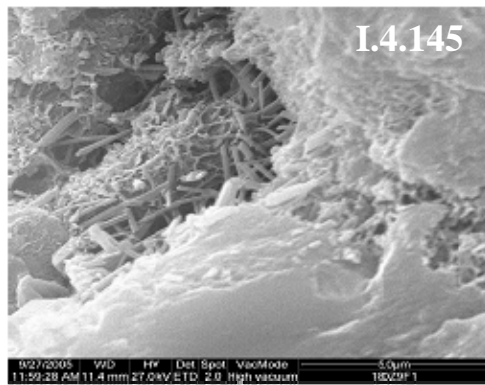


Figura I.4.145. Portlandita masiva y placas cortas de hidrotalcita.

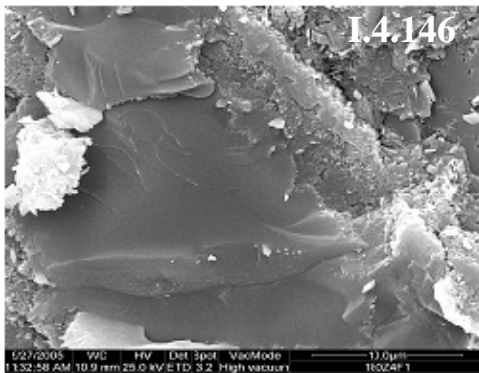


Figura I.4.146. Alita compacta.

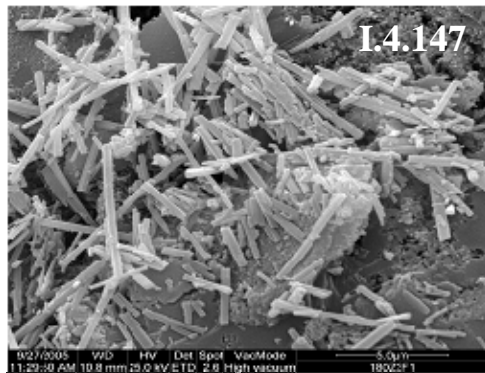


Figura I.4.147. Alita fibrosa.

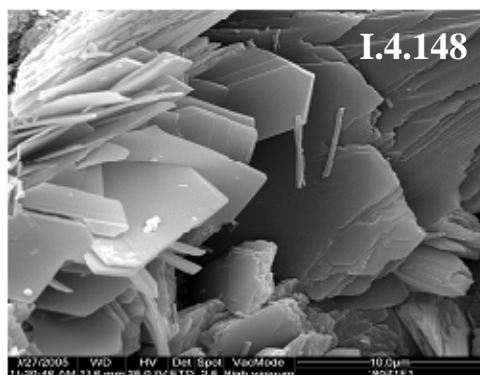


Figura I.4.148. Aluminatos laminares sobre portlandita.



Figura I.4.149. Aluminatos y portlandita.

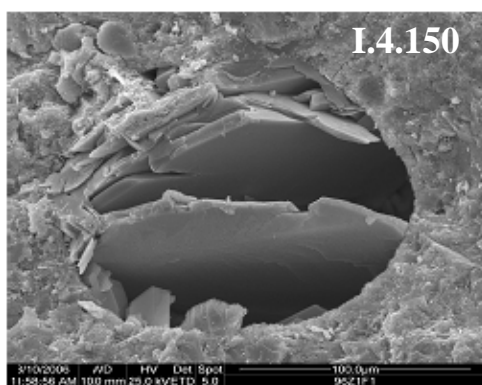


Figura I.4.150. Portlandita laminar y agregados.

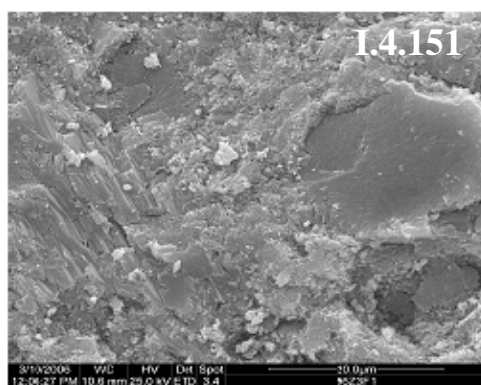


Figura I.4.151. Alita y portlandita, detalle.

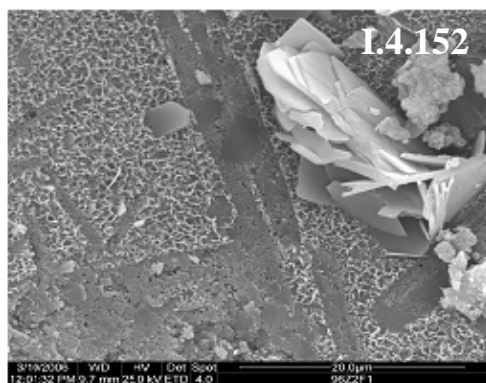


Figura I.4.152. Aluminatos, geles y agregados sobre portlandita.

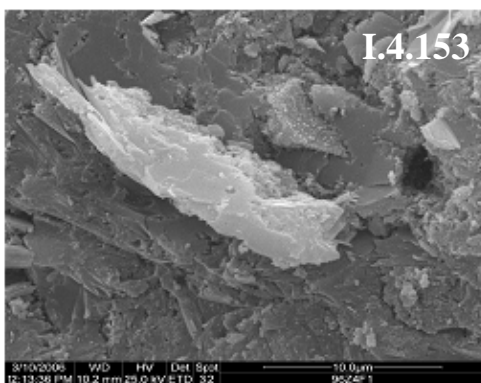


Figura I.4.153. Alita, láminas de hidrotalcita, agregados y portlandita.



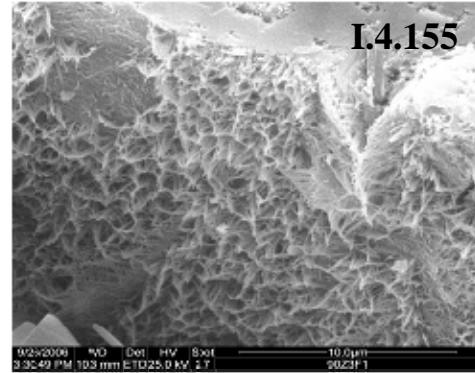
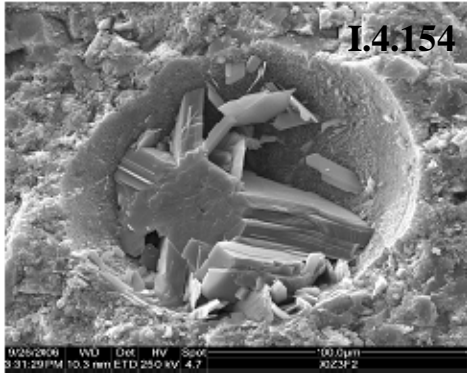


Figura I.4.154. Portlandita y agregados.

Figura I.4.155. Alita fibrosa, detalle.

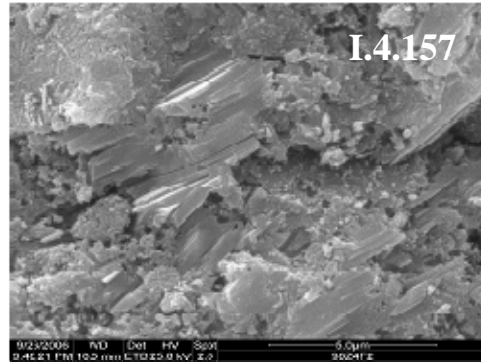
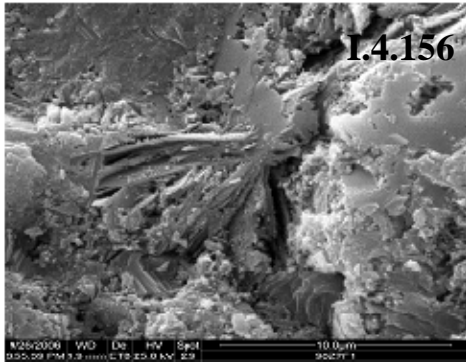


Figura I.4.156. Alita, aluminatos y agregados.

Figura I.4.157. Aluminatos y agregados.

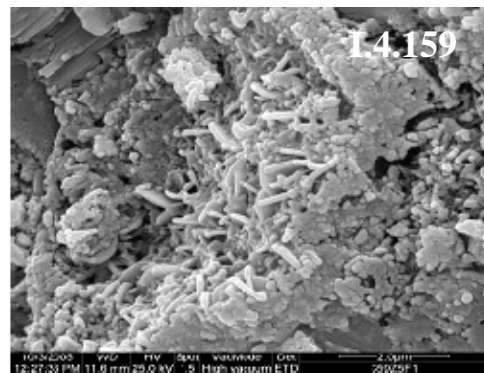
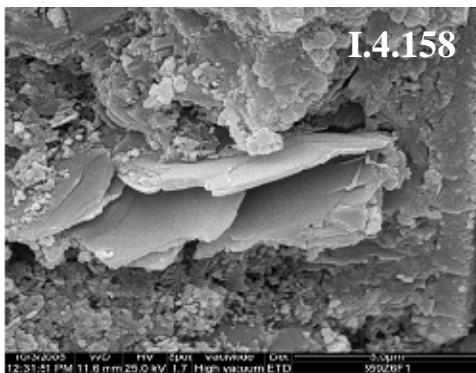


Figura I.4.158. Portlandita compacta y laminar.

Figura I.4.159. Alita laminar y fibras de geles, detalle.

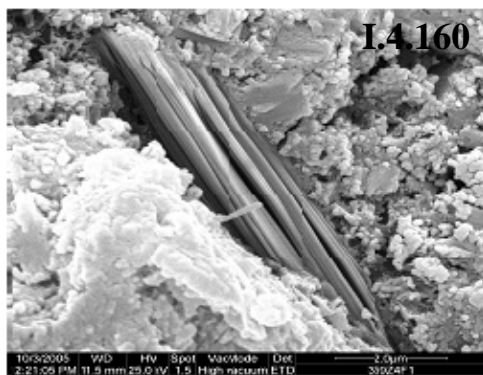


Figura I.4.160. Alita laminar y agregados.

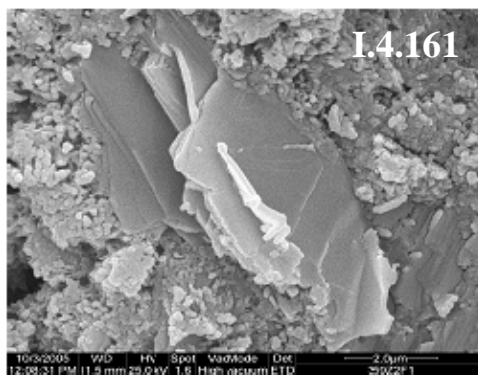


Figura I.4.161. Hidrotalcita laminar y agregados.

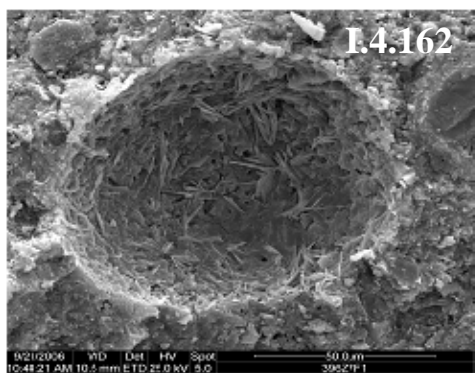


Figura I.4.162. Láminas y agregados de portlandita.

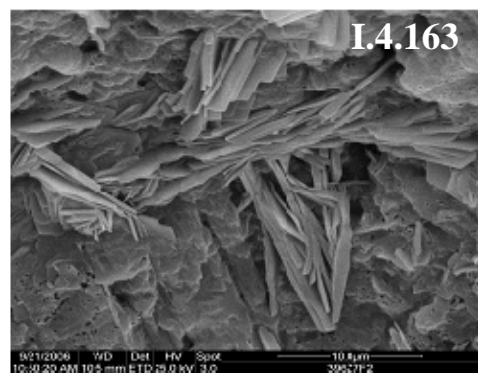


Figura I.4.163. Portlandita, detalle de formación de láminas.

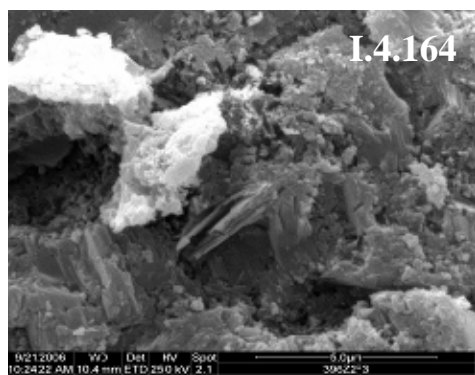


Figura I.4.164. Láminas de hidrotalcita y alita compacta.

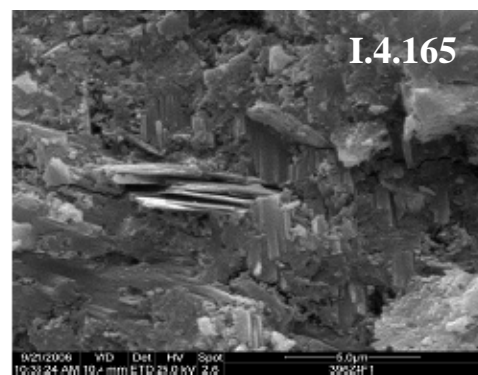


Figura I.4.165. Láminas de hidrotalcita en alita.

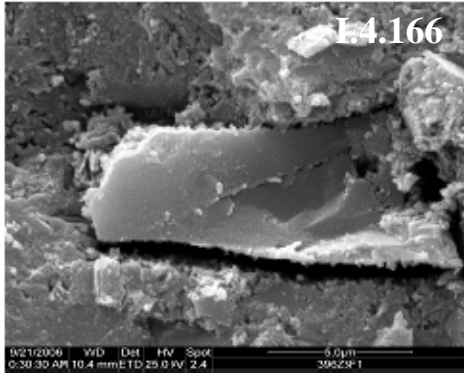


Figura I.4.166. Láminas de aluminato y agregado.

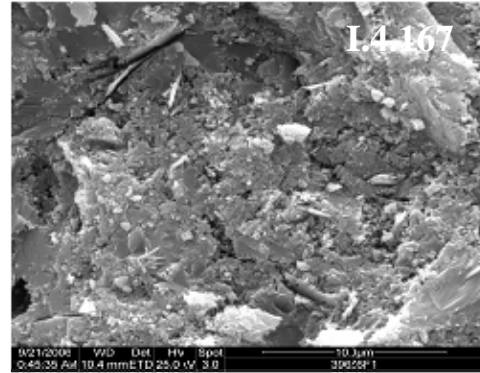


Figura I.4.167. Láminas de aluminato en alita y portlandita.

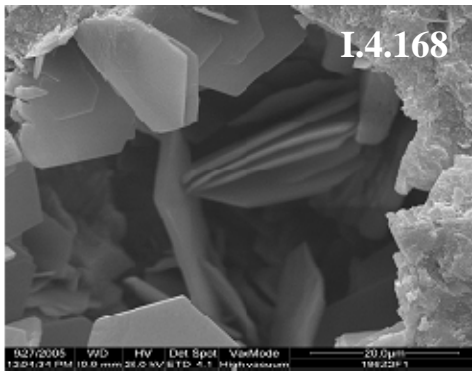


Figura I.4.168. Portlandita laminar.

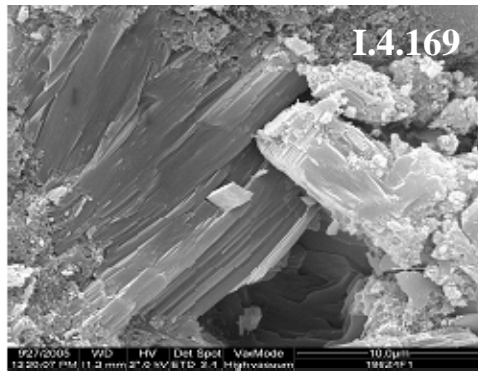


Figura I.4.169. Portlandita compacta.



Figura I.4.170. Fibras de alita.



Figura I.4.171. Alita compacta.

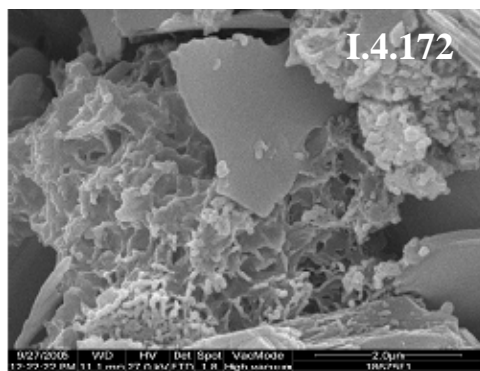


Figura I.4.172. Hidrotalcita laminar sobre geles.

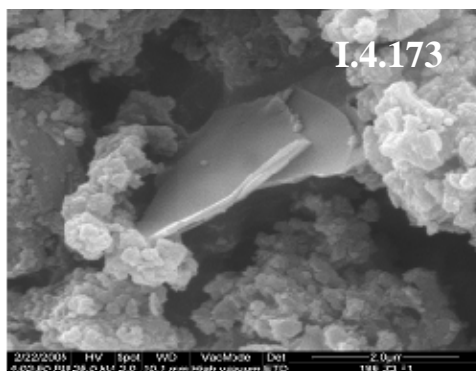


Figura I.4.173. Hidrotalcita laminar.

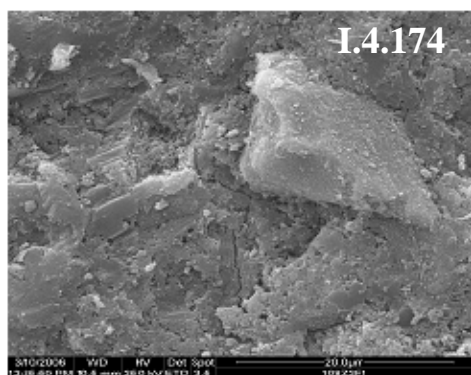


Figura I.4.174. Alita y agregado.

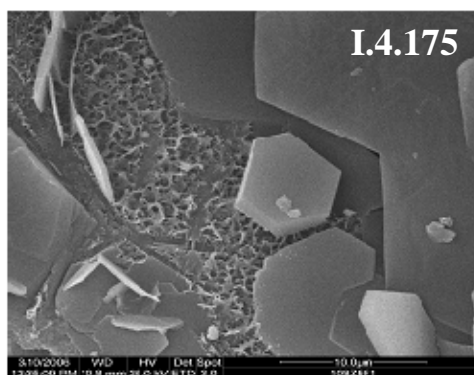


Figura I.4.175. Laminas de aluminato y geles.

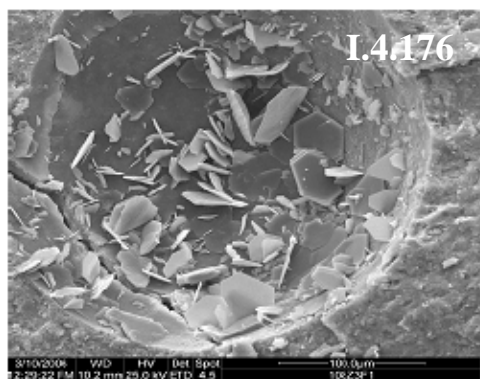


Figura I.4.176. Aluminato laminar y agregados.

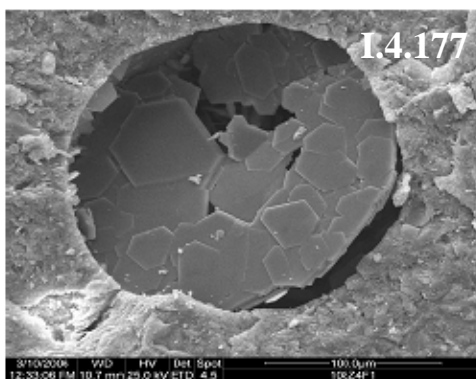


Figura I.4.177. Aluminato laminar, detalle.

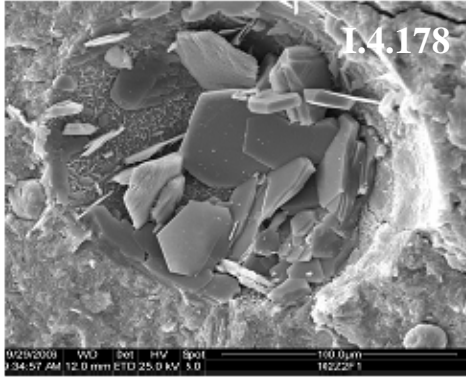


Figura I.4.178. Láminas de aluminatos.

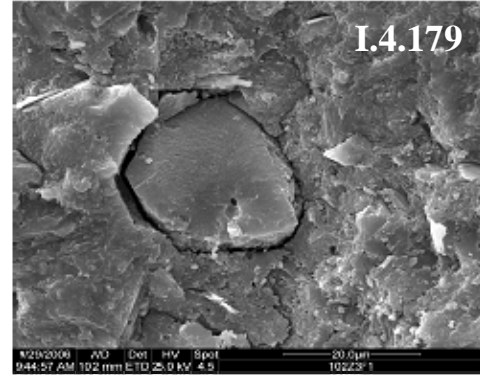


Figura I.4.179. Hidrotalcita laminar y agregados.

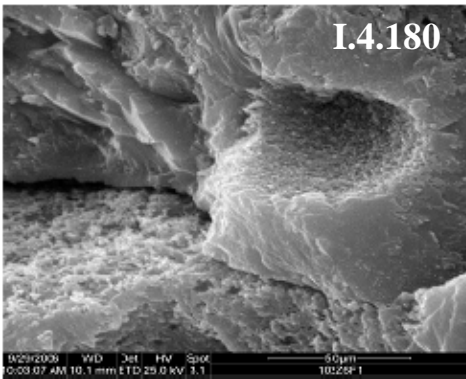


Figura I.4.180. Alita laminar y agregados.

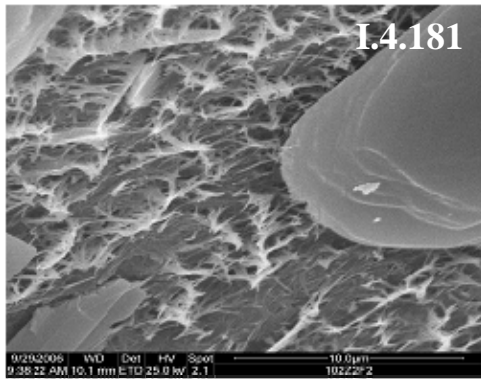


Figura I.4.181. Alita fibrosa, detalle.



Figura I.4.182. Alita laminar, geles y agregados.

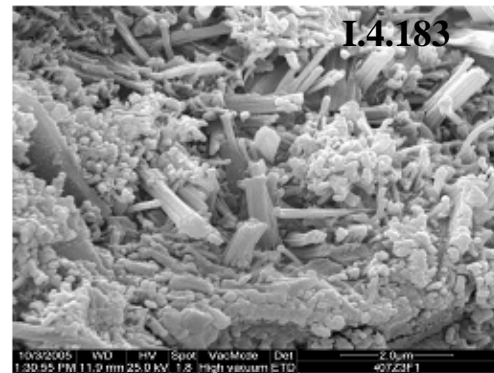


Figura I.4.183. Aluminato laminar y agregados

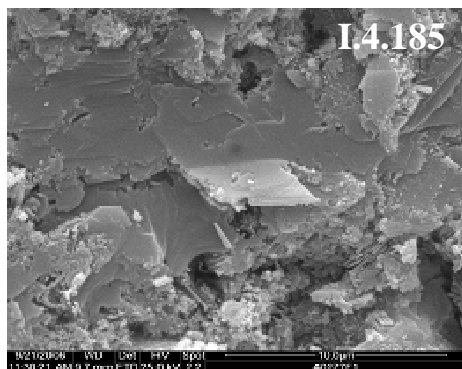
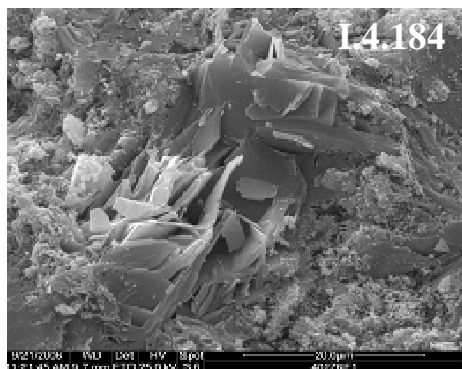


Figura I.4.184. Láminas de portlandita y agregado.

Figura I.4.185. Láminas de alita y agregado.

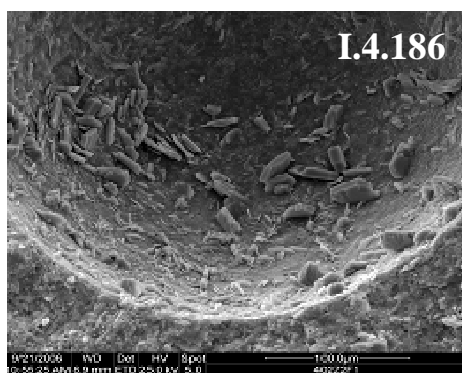


Figura I.4.186. Láminas de portlandita y aluminato.

Figura I.4.187. Láminas de aluminato, detalle.

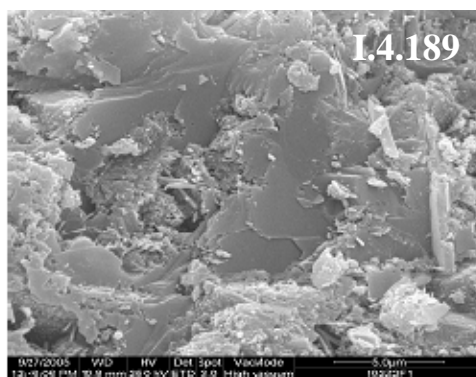
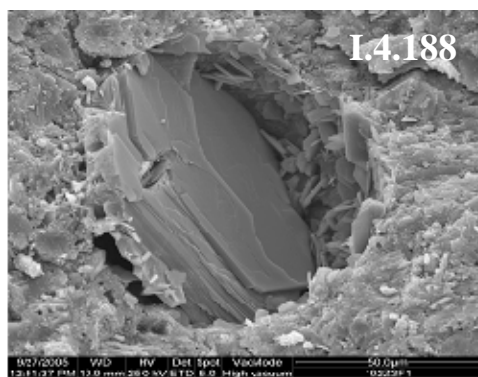


Figura I.4.188. Placas de portlandita y agregados.

Figura I.4.189. Alita compacta y laminar.



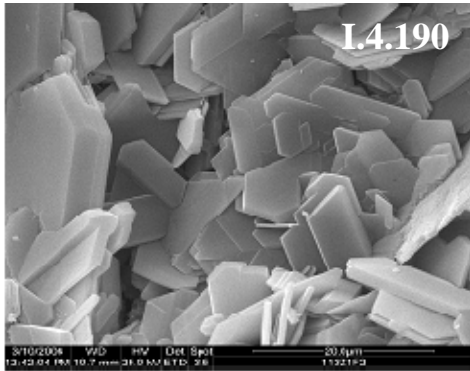


Figura I.4.190. Placas de portlandita.

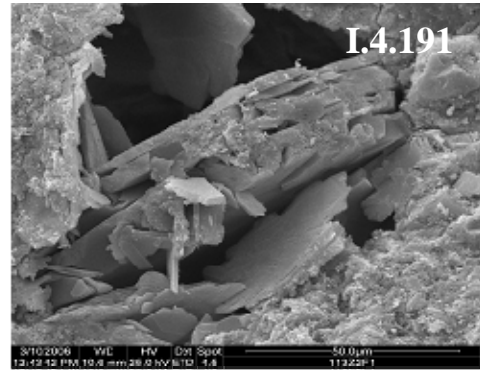


Figura I.4.191. Portlandita y agregados.

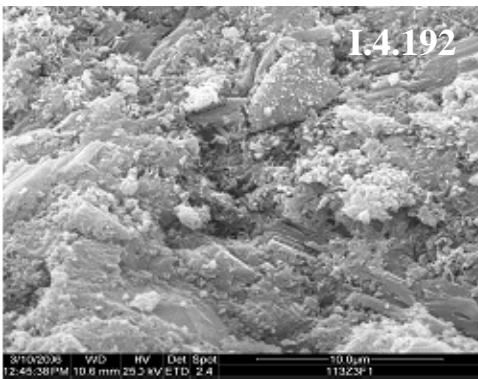


Figura I.4.192. Alita fibrosa.

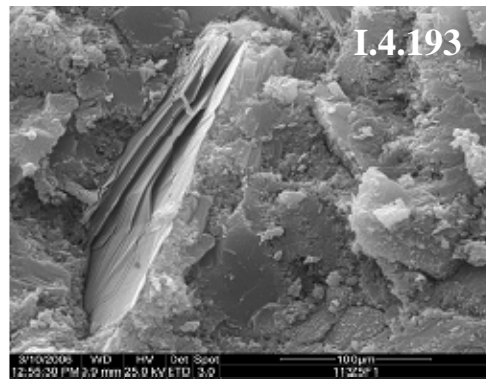


Figura I.4.193. Alita laminar, detalle.

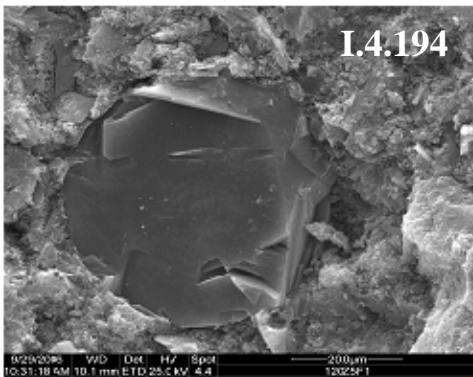


Figura I.4.194. Placas de portlandita y agregados.

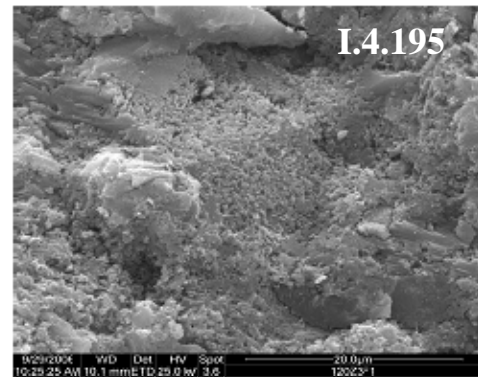


Figura I.4.195. Alita compacta y agregados.

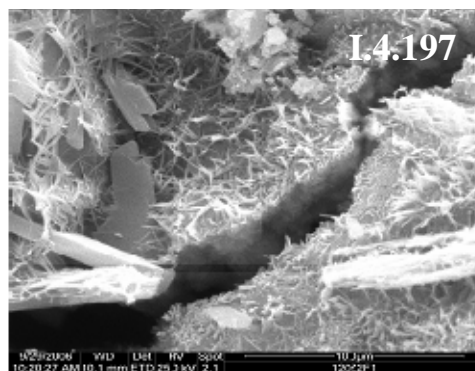
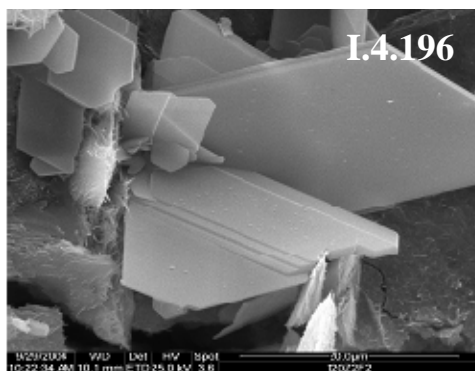


Figura I.4.196. Láminas de aluminatos.

Figura I.4.197. Alita fibrosa, detalle.

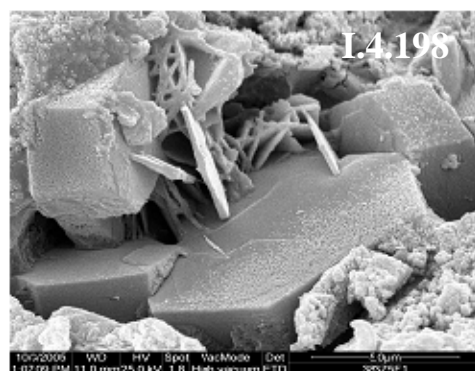


Figura I.4.198. Portlandita laminar.

Figura I.4.199. Alita laminar y agregados

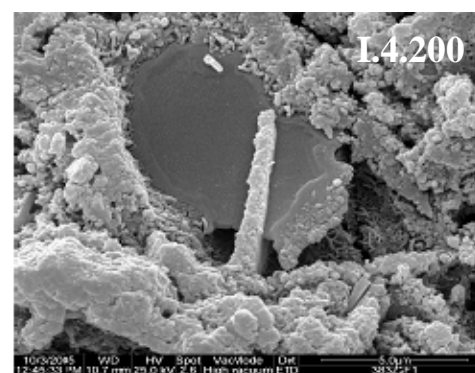


Figura I.4.200. Alita laminar y agregados.

Figura I.4.201. Aluminato laminar y agregados



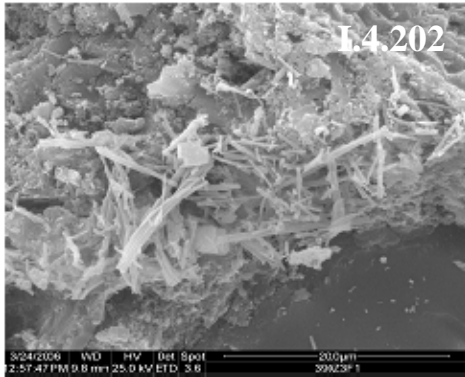


Figura I.4.202. Láminas y fibras de alita.

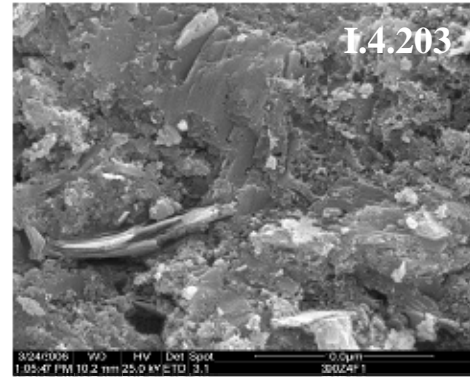


Figura I.4.203. Láminas de hidrotalcita y alita compacta.

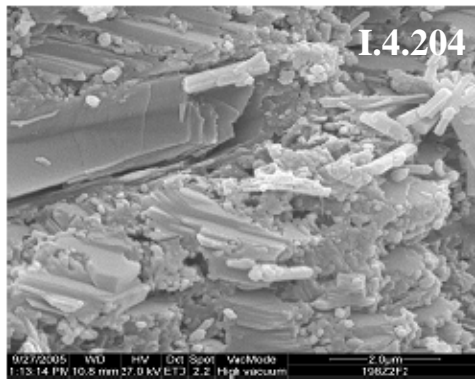


Figura I.4.204. Láminas de hidrotalcita y alita compacta.



Figura I.4.205. Hidrotalcita laminar y agregados.



Figura I.4.206. Láminas de alita y portlandita compacta.

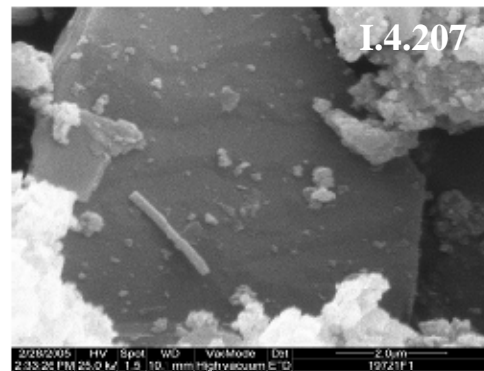


Figura I.4.207. Aluminato laminar.

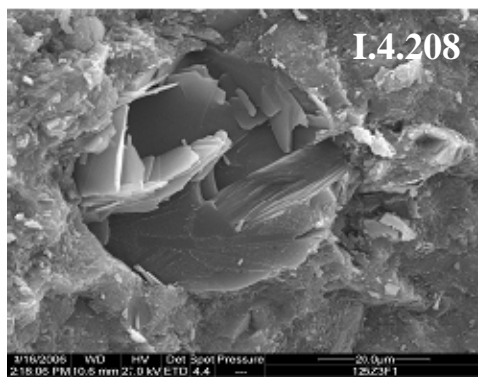


Figura I.4.208. Láminas de portlandita y agregados.

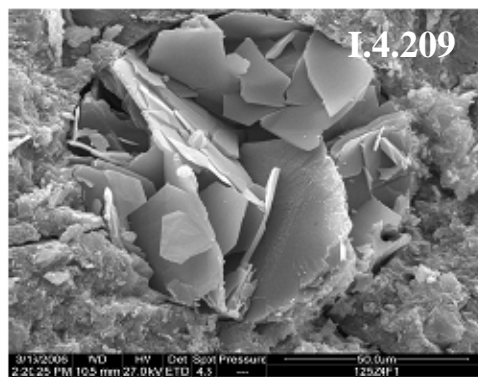


Figura I.4.209. Portlandita laminar y agregados.

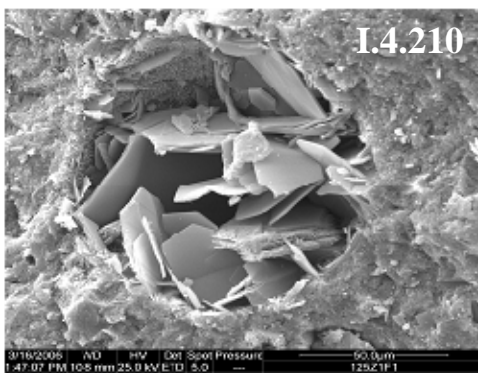


Figura I.4.210. Láminas de aluminato y agregados.

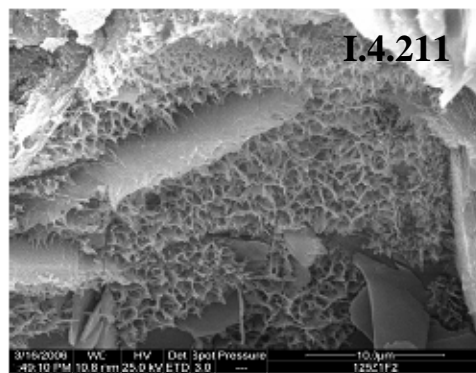


Figura I.4.211. Aluminato laminar y geles.

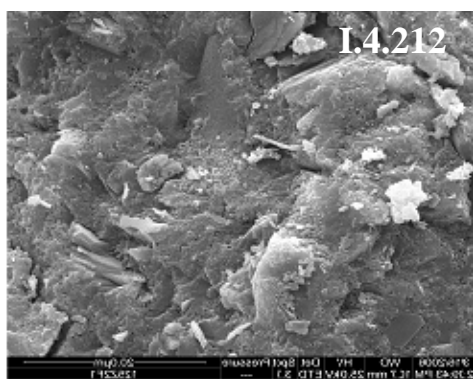


Figura I.4.212. Alita laminar y agregados.

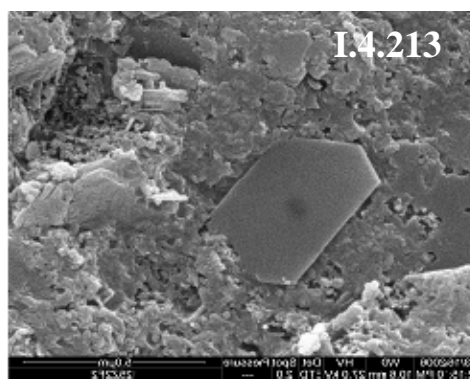


Figura I.4.213. Alita laminar, detalle.

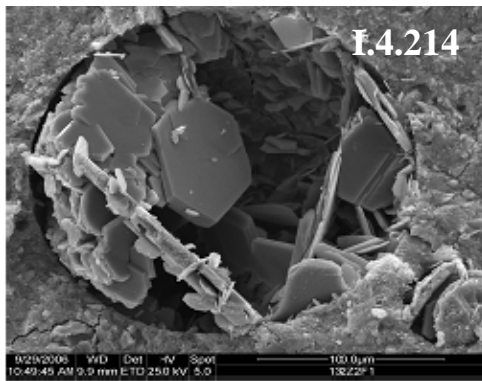


Figura I.4.214. Láminas de aluminatos.

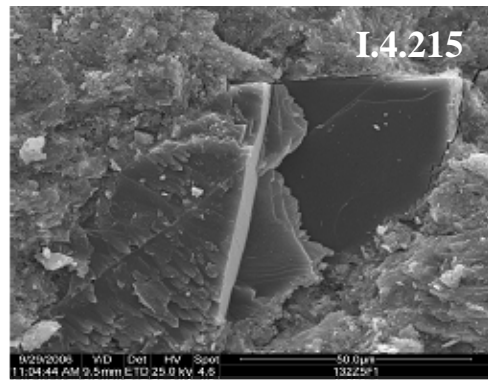


Figura I.4.215. Portlandita laminar y agregados.

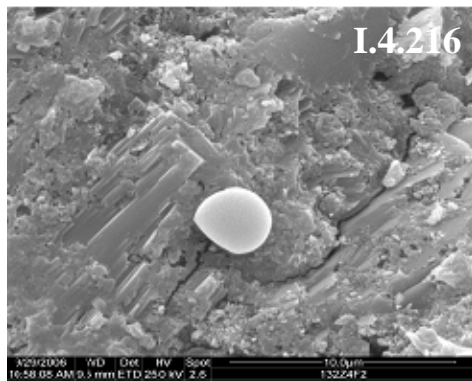


Figura I.4.216. Alita laminar y agregados.

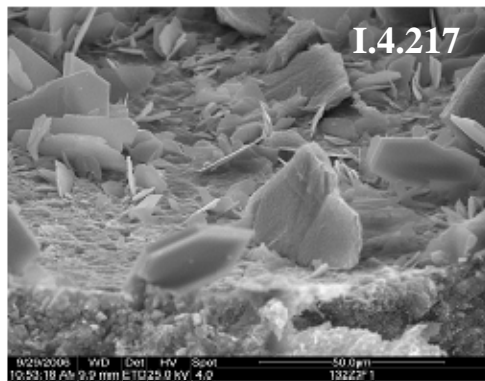


Figura I.4.217. Alita laminar, detalle

## **ANEXO II:**

# **RESULTADOS EDX**

## ANEXO II.1: ANÁLISIS EDX DEL LODO INICIAL

Tabla II.1.1. Análisis químicos mediante energía dispersiva de rayos X.

	Agregado total	Agregado (base)	Calcio sobre agregados	Agregado de talco y caolinita	Depósitos sobre fibra	Fibra (base)
CaO	32,07	16,16	33,95	15,00	27,18	27,92
SiO <sub>2</sub>	37,03	47,45	36,55	49,64	32,04	33,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,15	14,67	22,76	16,80	21,37	23,52
MgO	5,07	16,59	5,50	16,87	5,95	5,55
K <sub>2</sub> O	0,68	0,20	0,41	0,09	0,65	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,49	1,93	0,73	0,48	-	-
SO <sub>2</sub>	-	-	-	1,13	3,91	-
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	5,87	9,34
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	2,68	-
CoO	0,52	-	-	-	-	-

## ANEXO II.2: ANÁLISIS EDX DE LOS LODOS CALCINADOS

Tabla II.2.1. Análisis químico mediante energía dispersiva de rayos X del lodo de papel calcinado a 700°C durante 2 horas (LPC1).

% óxidos	Metacaolinita rica en calcio	Calcita	Agregado de talco rico en calcio
MgO	-	0,17	2,45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,39	0,80	1,04
SiO <sub>2</sub>	48,56	7,28	77,09
K <sub>2</sub> O	0,52	-	-
CaO	43,76	91,75	18,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,77	-	1,39
Total	100	100	100

Tabla II.2.2. Análisis químico mediante energía dispersiva de rayos X del lodo de papel calcinado a 700°C durante 5 horas (LPC2).

% óxidos	Agregado de metacaolinita rico en calcio	Agregado de calcita	Agregado de talco rico en calcio
MgO	1,68	0,39	4,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,99	1,98	1,76
SiO <sub>2</sub>	68,46	16,55	71,4
CaO	21,63	81,08	22,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,24	-	-
Total	100	100	100

Tabla II.2.3. Análisis químico mediante energía dispersiva de rayos X del lodo de papel calcinado a 750°C durante 2 horas (LPC3).

% óxidos	Metacaolinita	Agregado rico en Ca
MgO	0,39	1,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,84	2,27
SiO <sub>2</sub>	45,36	63,95
CaO	48,41	28,89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3,3
Total	100	100

Tabla II.2.4. Análisis químico mediante energía dispersiva de rayos X del lodo de papel calcinado a 750°C durante 5 horas (LPC4).

% óxidos	Agregado de Metacaolinita rico en calcio	Metacaolinita
MgO	-	1,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,07	5,80
SiO <sub>2</sub>	30,27	46,84
CaO	65,66	42,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,87
Total	100	100

Tabla II.2.5. Análisis químico mediante energía dispersiva de rayos X del lodo de papel calcinado a 800°C durante 2 horas (LPC5).

% óxidos	Metacaolín rico en Ca	Silicato dicálcico
MgO	-	6,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,20	13,35
SiO <sub>2</sub>	45,96	29,16
CaO	46,77	51,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,07	-
Total	100	100

## ANEXO II.3: ANÁLISIS EDX EN SISTEMAS LODO CALCINADO/CAL

Tabla II.3.1. Análisis químico mediante EDX de DSC a 1 día de reacción (LPC1).

% óxidos	Geles CSH	Aluminatos hidratados (1)	Aluminatos hidratados (2)	Zeolitas
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,20±3,28	27,67±1,32	30,41±0,34	17,36±3,78
SiO <sub>2</sub>	31,07±0,06	16,38±1,52	17,38±2,94	45,09±0,74
CaO	50,72±0,37	54,01±0,05	50,77±0,46	29,78±2,27
MgO	-	-	1,44±0,08	7,78±1,35
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,79	1,95	1,67	1,72
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,63	3,30	2,92	0,66
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,71	0,59	0,57	2,60

Tabla II.3.2. Análisis químico mediante EDX en DSC con 7 días de curado (700°C/2horas).

% óxidos	Geles CSH	Comp. tipo hidrotalcita (1)	Comp. tipo Hidrotalcita (2)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,84±0,28	16,56±0,93	13,63±1,19
SiO <sub>2</sub>	28,00±1,32	20,22±0,96	14,41±0,53
CaO	57,92±0,85	63,22±0,57	71,95±0,66
MgO	0,88±0,02	-	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02	1,22	1,06
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,07	3,13	4,99
CaO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,18	3,82	5,28

Tabla II.3.3. Análisis químico mediante EDX a 28 días de reacción (700°C/2horas).

% óxidos	Geles CSH	Hidrotalcita	Al <sub>1,8</sub> SiCa <sub>3,66</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>19</sub>	Stratlingita
MgO	-	2,47±0,68	1,37±0,53	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,49±1,32	19,09±1,43	25,69±0,87	28,11±1,67	24,27±1,07
SO <sub>3</sub>	-	3,06±0,62	3,61±0,61	3,93±0,74	3,78±0 42
SiO <sub>2</sub>	39,28±0,99	26,74±1,96	14,18±1,32	9,89±1,23	21,66±0,99
CaO	41,23±1,27	48,63±0,25	54,46±0,97	58,07±1,43	50,29±0,86
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02	1,40	0,55	0,35	0,89
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,12	2,55	2,12	2,07	2,07
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,05	1,82	3,84	5,87	2,32

Tabla II.3.4. Análisis químico mediante EDX, DSC 90 días de reacción (LPC1).

% óxidos	Geles CSH	Hidrotalcita	Al <sub>1,09</sub> SiCa <sub>1,64</sub>	Al <sub>1,77</sub> SiCa <sub>3,19</sub>
MgO	2,02±0,32	4,03±0.41	1,83±0,72	1.81±0.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,57±1,45	24,43±0.74	28.71±0,52	28,78±0.77
SiO <sub>2</sub>	31,49±0,67	32,14±1.78	26,24±1,50	16,20±0,92
CaO	45,92±1,21	39,30±1.46	43,22±0,75	51,72±0.49
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,53	1,32	0,91	0,56
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,23	1,61	1,51	1,80
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,46	1,22	1,65	3,19



Tabla II.3.5. Análisis químico mediante EDX de los residuos de DSC a los 180 días de reacción (700°C, 2horas).

% óxidos	Geles CSH	Si <sub>2,28</sub> AlCa <sub>2,90</sub>	Si <sub>2,41</sub> AlCa <sub>2,09</sub>
MgO	1,47±0,66	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,07±1,09	16,15±1,24	18,16±0,27
SiO <sub>2</sub>	33,95±1,86	36,96±0,32	43,88±1,35
CaO	51,55±2,35	46,88±2,57	37,96±1,09
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,60	2,29	2,42
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,94	2,90	2,09
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,52	1,27	0,87

Tabla II.3.6. Análisis químico mediante EDX, DSC a 360 días (LPC1).

% óxidos	Agregados	Si <sub>1,82</sub> AlCa <sub>1,03</sub>	Si <sub>1,51</sub> Al <sub>4,90</sub> Ca
MgO	8,69±0,35	3,51±0,39	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,70±0,74	25,0±2,71	66,06±2,85
SiO <sub>2</sub>	46,42±1,69	45,69±0,58	20,44±0,06
CaO	24,18±1,48	25,79±2,49	13,46±2,94
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,24	1,83	0,31
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,17	1,03	0,20
CaO/SiO <sub>2</sub>	0,52	0,56	0,66

Tabla II.3.7. Análisis químico mediante EDX en DSC a 1 día de curado.

% óxidos	Geles CSH (1)	Geles CSH (2)	Zeolitas
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,06±3,16	18,92±1,32	14,16±2,53
SiO <sub>2</sub>	27,73±3,23	25,85±1,87	49,37±3,52
CaO	48,81±1,04	52,03±0,63	22,38±0,22
MgO	3,31±0,82	3,21±0,28	12,24±1,06
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,43	2,75	0,45
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,76	2,01	1,58
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,38	1,37	3,49

Tabla II.3.8. Análisis químico mediante EDX reacción LPC2/Ca(OH)<sub>2</sub> a los 7 días de reacción.

% óxidos	Stratlingita	Geles CSH	Si <sub>1,6</sub> AlCa <sub>3</sub>
MgO	0,50±0,12	3,27±0,61	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,23±0,89	11,19±0,26	14,87±2,84
SiO <sub>2</sub>	16,76±0,79	44,54±1,05	24,43±0,41
K <sub>2</sub> O	-	-	0,77±0,23
CaO	64,50±2,41	40,99±1,94	48,49±3,21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	1,42±0,55
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,92	3,98	1,64
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,54	3,66	3,26
CaO/SiO <sub>2</sub>	3,85	0,92	1,98

Tabla II.3.9. Análisis químico mediante EDX de la disolución saturada de cal para el lodo LPC2, a 28 días de reacción.

% óxidos	Geles CSH	Hidrotalcita	Stratlingita	C <sub>4</sub> AH <sub>19</sub>
MgO	-	1,65±0,73	1,63±0,22	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,12±1,28	23,65±1,09	31,27±1,08	32,73±0,98
SO <sub>3</sub>	3,98±1,05	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	37,95±1,36	35,39±1,43	21,64±0,20	9,86±0,04
CaO	42,93±0,77	39,31±1,25	45,46±0,51	56,54±2,36
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,51	1,50	0,69	0,30
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,84	1,66	1,45	1,73
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,13	1,11	2,10	5,73

Tabla II.3.10. Análisis químico mediante EDX de la DSC a los 90 días de reacción.

% óxidos	Geles CSH	Hidrotalcita	Stratlingita	Aluminatos
MgO	-	2,62±0,47	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,99±1,77	22,21±1,43	29,78±1,32	20,73±0,40
SO <sub>3</sub>	-	-	-	3,32±0,69
SiO <sub>2</sub>	41,72±1,25	29,53±1,06	29,03±0,48	8,67±0,87
CaO	34,97±0,96	45,64±0,72	41,19±1,06	67,26±1,78
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,81	1,33	0,97	0,42
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,52	2,05	1,38	3,24
CaO/SiO <sub>2</sub>	0,84	1,55	1,42	7,76

Tabla II.3.11. Análisis químico mediante EDX en DSC con 180 días de curado.

% óxidos	Geles CSH	Hidrotalcita	Stratlingita	Aluminatos
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,06±0,15	18,22±0,95	29,80±1,22	23,63±1,15
SiO <sub>2</sub>	40,90±1,38	25,60±0,79	26,74±0,99	14,75±0,79
CaO	44,04±0,71	56,13±0,78	43,46±1,28	61,56±1,88
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,72	1,41	0,90	0,62
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,92	3,08	1,46	2,61
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,08	2,19	1,63	4,17

Tabla II.3.12. Análisis químico mediante EDX en DSC a 360 días de curado

% óxidos	Geles CSH	Hidrotalcita	Stratlingita	Aluminatos
MgO	1,88±0,05	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,25±1,36	25,99±1,94	32,11±0,76	28,59±0,73
SiO <sub>2</sub>	34,61±0,86	34,09±1,85	30,30±1,14	13,28±0,87
CaO	39,26±1,28	39,92±0,09	37,59±1,31	58,13±1,62
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,43	1,31	0,94	0,46
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,62	1,54	1,17	2,03
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,13	1,17	1,24	4,38

Tabla II.3.13. Análisis químico de LPC3 mediante EDX en DSC a 1 día de reacción.

% óxidos	Geles CSH	Aluminatos hidratados	Geles CSH	Zeolitas
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,03±2,36	25,51±2,18	26,29±2,75	26,06±2,69
SiO <sub>2</sub>	40,63±1,19	23,74±2,36	30,83±0,99	42,51±1,36
CaO	40,24±1,28	48,91±0,85	40,33±1,10	29,95±1,14
MgO	3,10±0,42	1,84±1,74	2,55±0,08	0,97±0,04
K <sub>2</sub> O	-	-	-	0,51±0,01
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,51	1,92	1,53	1,15
CaO/SiO <sub>2</sub>	0,99	2,06	1,31	0,70
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,53	0,93	1,17	1,63

Tabla II.3.14. Análisis químico de la DSC de LPC3 mediante EDX a los 7 días de reacción.

% óxidos	Geles CSH	Si <sub>1,4</sub> AlCa <sub>5,5</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,07±1,17	12,55±0,48
SiO <sub>2</sub>	22,44±1,03	18,16±0,31
CaO	68,48±0,14	69,28±0,98
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,47	1,45
CaO/SiO <sub>2</sub>	3,05	3,81
CaO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,55	5,52

Tabla II.3.15. Análisis químico mediante EDX en DSC a 28 días de reacción (750°C, 2horas).

% óxidos	Geles CSH (1)	Geles CSH (2)	HT	ST	Si <sub>1,88</sub> AlCa <sub>1,78</sub>	Al <sub>1,37</sub> SiCa <sub>7,78</sub>
MgO	1,36±0,15	2,77±0,04	1,50±0,72	-	5,34±0,54	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,06±0,62	17,17±1,05	22,76±2,07	18,54±0,62	19,52±1,61	13,51±0,58
SO <sub>3</sub>	-	-	-	2,18±0,86	3,46±1,03	-
SiO <sub>2</sub>	32,06±1,43	40,67±0,26	30,26±1,76	15,56±1,06	36,82±0,62	9,85±0,38
CaO	44,51±0,20	38,72±0,58	45,29±0,16	63,72±1,67	34,84±1,01	76,64±1,66
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,45	2,37	1,33	0,84	1,89	0,73
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02	2,26	1,99	3,44	1,78	5,67
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,39	0,95	1,50	4,10	0,95	7,78

Tabla II.3.16. Análisis químico mediante EDX en DSC 90 días (750°C, 2horas).

% óxidos	Geles CSH (1)	Geles CSH (2)	HT	ST	Si <sub>1,14</sub> AlCa <sub>2,14</sub>	Al <sub>1,72</sub> SiCa <sub>3,15</sub>
MgO	-	1,90±0,22	6,45±0,69	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,78±0,82	19,54±1,38	23,74±1,93	29,32±1,33	23,31±1,40	29,33±1,96
SiO <sub>2</sub>	33,50±1,65	39,77±1,78	26,66±1,11	21,45±0,93	26,72±1,30	16,99±0,16
CaO	41,64±1,94	38,80±1,93	43,15±0,38	49,23±1,59	49,95±0,75	53,68±0,19
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,35	2,04	1,12	0,73	1,15	0,58
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,68	1,99	1,82	1,68	2,14	1,83
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,24	0,98	1,62	2,30	1,87	3,16

Tabla II.3.17. Análisis químico mediante EDX en DSC 180 días de reacción (750°C, 2 horas).

% óxidos	Geles CSH	Agregados	HT	ST	Al <sub>1,66</sub> SiCa <sub>2,54</sub>
MgO	-	6,36±0,68	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,53±0,63	12,30±1,51	19,56±1,16	23,24±0,64	24,12±1,77
SiO <sub>2</sub>	34,31±1,83	52,78±2,13	21,09±1,08	18,71±0,06	14,48±1,43
CaO	48,16±1,62	28,52±1,17	59,35±0,38	58,05±1,23	61,40±0,77
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,96	4,29	1,08	0,81	0,60
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,75	2,32	3,03	2,50	2,55
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,40	0,54	2,81	3,10	4,24

Tabla II.3.18. Análisis químico mediante EDX en DSC a 360 días de reacción.

% óxidos	Geles CSH	Hidrotalcita	Stratlingita	Al <sub>1,15</sub> SiCa <sub>1,03</sub>
MgO	1,82±0,76	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,73±0,54	25,59±0,56	28,31±0,92	36,14±1,62
SiO <sub>2</sub>	35,83±1,69	31,96±1,32	18,62±0,35	31,31±0,74
CaO	36,62±0,58	42,45±0,74	53,07±1,36	32,55±0,77
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,39	1,25	0,66	0,87
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,42	1,66	1,87	0,90
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,02	1,33	2,85	1,04

Tabla II.3.19. Análisis químico de LPC4 mediante EDX en DSC 1 día.

% óxidos	Geles CSH	Geles CSH	Thompsonita	Zeolitas
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,35±1,26	18,04±2,28	31,89±2,43	20,00±1,29
SiO <sub>2</sub>	41,93±2,49	34,76±3,42	44,77±1,37	38,40±0,56
CaO	35,17±0,15	42,52±1,45	18,93±2,28	36,89±0,84
MgO	6,55±1,84	4,68±1,03	1,63±0,07	3,91±1,21
K <sub>2</sub> O	-	-	0,63±0,12	-
Na <sub>2</sub> O	-	-	2,14±0,19	0,80±0,25
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,15	2,36	0,59	1,84
CaO/SiO <sub>2</sub>	0,84	1,22	0,42	0,96
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,56	1,93	1,40	1,92

Tabla II.3.20. Análisis químico de LPC4 mediante EDX en DSC con 7 días de curado.

% óxidos	Geles CSH(II)	Si <sub>2,5</sub> AlCa <sub>4,8</sub>	Hidrotalcita	Stratlingita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,74±1,02	11,97±0,28	11,18±0,76	18,73±0,55
SiO <sub>2</sub>	35,43±0,79	30,18±1,21	22,05±1,32	12,37±0,43
CO <sub>2</sub>	-	-	34,92±0,09	-
CaO	48,82±0,77	57,85±0,76	31,83±0,54	68,91±0,82
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,25	2,52	1,97	0,66
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,38	1,92	1,44	5,57
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,10	4,83	2,85	3,68

Tabla II.3.21. Análisis químico mediante EDX en DSC con 28 días de curado.

% óxidos	Geles CSH	Hidrotalcita	AlSi <sub>2,98</sub> Ca <sub>2,04</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>19</sub>	Stratlingita
MgO	2,95±0,16	2,24±0,74	3,33±0,66	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,82±1,56	17,69±1,47	15,26±0,24	32,07±1,36	36,47±1,12
K <sub>2</sub> O	-	-	4,66±0,48	-	-
SiO <sub>2</sub>	38,01±0,84	37,65±1,52	45,54±1,55	3,89±0,23	23,41±0,56
CaO	41,22±1,04	42,40±1,35	31,21±0,95	64,04±1,17	40,12±1,23
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,13	2,13	2,98	0,12	0,64
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,31	2,40	2,05	1,99	1,10
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,08	1,13	0,69	16,46	1,71

Tabla II.3.22. Análisis químico mediante EDX en DSC con 90 días de curado.

% óxidos	Geles CSH	Hidrotalcita	AlSi <sub>1,54</sub> Ca <sub>1,99</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>19</sub>	Stratlingita
MgO	3,81±0,29	1,08±0,65	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,53±1,17	29,99±1,92	22,01±1,05	33,63±1,92	26,39±1,51
SO <sub>3</sub>	-	-	-	4,84±0,48	-
SiO <sub>2</sub>	39,34±1,82	27,12±1,71	34,07±1,14	5,96±0,19	25,45±0,79
CaO	41,32±0,76	41,81±1,63	43,92±0,90	55,57±1,98	48,16±1,94
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,53	0,90	1,55	0,18	0,96
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,66	1,39	2,00	1,65	1,82
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,05	1,54	1,29	9,32	1,89

Tabla II.3.23. Análisis químico de LPC4 (EDX) a 180 días de curado.

% óxidos	Geles CSH	Hidrotalcita	Agregados	SiAl <sub>1,35</sub> Ca <sub>2,71</sub>	Stratlingita
MgO	2,54±0,26	2,02±0,69	3,98±0,67	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,39±1,36	18,34±1,78	13,69±1,22	22,47±1,72	31,88±1,37
SiO <sub>2</sub>	46,81±1,44	24,17±1,63	47,93±1,29	16,61±0,41	20,50±0,91
CaO	37,21±0,94	55,48±1,97	34,14±0,71	60,91±1,86	47,61±1,52
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,50	1,32	3,50	0,74	0,64
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,78	3,03	2,49	2,71	1,49
CaO/SiO <sub>2</sub>	0,79	2,30	0,71	3,67	2,32

Tabla II.3.24. Análisis químico mediante EDX en DSC con 360 días de curado (750 °C, 5 horas).

% óxidos	Geles CSH	Hidrotalcita	Stratlingita
MgO	2,89±0,66	5,05±0,72	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,91±0,74	23,43±1,12	30,61±0,27
SiO <sub>2</sub>	39,62±1,56	39,74±1,08	30,36±0,32
CaO	33,58±0,94	31,78±1,64	39,03±1,26
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,66	1,70	0,99
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,40	1,36	1,28
CaO/SiO <sub>2</sub>	0,85	0,80	1,29

Tabla II.3.25. Análisis químico mediante EDX en DSC 1 día de reacción, lodo LPC5.

% óxidos	Geles CSH (1)	Stratlingita	Geles CSH (2)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,95±2,53	28,47±2,31	24,23±1,86
SiO <sub>2</sub>	43,86±2,27	16,60±1,65	29,85±2,49
CaO	37,33±0,58	54,93±1,72	43,76±1,72
MgO	4,85±0,76	-	2,16±0,97
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,68	1,93	1,81
CaO/SiO <sub>2</sub>	0,85	3,31	1,47
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,14	0,58	1,23

Tabla II.3.26. Análisis químico mediante EDX en DSC 7 días de reacción (800°C, 2 horas).

% óxidos	Geles CSH(II)	Stratlingita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,26±0,25	17,78±0,04
SiO <sub>2</sub>	34,32±0,81	25,69±2,05
CaO	50,41±1,06	56,52±2,10
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,24	1,44
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,46	2,20

Tabla II.3.27. Análisis químico mediante EDX en DSC con 28 días de curado.

% óxidos	Geles CSH.	Stratlingita	Hidrotalcitas	C <sub>4</sub> AH <sub>19</sub>
MgO	2,27±0,56	2,40±0,33	2,02±0,20	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,97±0,78	28,69±0,52	26,21±0,59	30,48±1,22
SiO <sub>2</sub>	36,83±1,52	27,33±1,08	33,93±1,94	5,86±0,36
CaO	41,93±1,91	41,58±1,76	37,82±0,66	63,66±1,81
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,94	0,95	1,29	0,19
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,13	1,52	1,11	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,21	1,44	1,44	2,08

Tabla II.3.28. Análisis químico mediante EDX en DSC 90 días (800°C/2horas).

% óxidos	Geles CSH	Stratlingita	Hidrotalcitas
MgO	0,82±0,18	-	2,37±0,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,96±0,45	33,79±0,89	22,02±1,81
SiO <sub>2</sub>	38,44±0,56	18,21±0,32	35,57±1,53
CaO	44,19±1,35	47,99±1,82	40,04±0,66
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,26	0,53	1,61
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,14	2,63	1,12
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,60	1,42	1,81



Tabla II.3.29. Análisis químico mediante energía dispersiva de rayos X en DSC 180 días.

% óxidos	Geles CSH	Stratlingita	Hidrotalcitas
MgO	1,34±0,06	-	2,41±0,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,12±0,85	38,00±0,79	23,55±0,92
SiO <sub>2</sub>	40,45±1,69	18,06±0,54	33,12±1,67
CaO	47,09±0,27	43,94±1,39	40,92±1,93
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,63	0,47	1,40
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,16	2,43	1,23
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,23	1,15	1,73

Tabla II.3.30. Análisis químico mediante EDX en DSC con 360 días de curado.

% óxidos	Geles CSH	Calcita	Stratlingita
MgO	3,18±0,41	-	2,77±0,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,72±1,09	-	28,35±0,35
SiO <sub>2</sub>	36,98±0,56	-	36,36±1,16
CaO	37,12±0,64	100	32,52±0,31
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,62	-	1,28
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,003	-	0,89
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,63	-	1,14

## ANEXO II.4: ANÁLISIS EDX EN SISTEMAS LODO CALCINADO/CEMENTO

Tabla II.4.1. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en cemento patrón a la edad de 1 día de reacción.

% óxidos	Geles CSH	Alita	Portlandita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,34±0,16	-	-
SiO <sub>2</sub>	31,55±1,07	25,67±0,92	-
CaO	62,11±0,89	74,33±1,01	100
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,97	2,90	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,80	-	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,98	-	-

Tabla II.4.2. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en cemento patrón curado 7 días.

% óxidos	Geles CSH	Alita	Portlandita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,03±0,28	2,72±0,21	-
SiO <sub>2</sub>	29,51±0,92	21,47±0,36	-
CaO	64,46±0,72	75,81±1,12	100
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,18	3,53	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,69	27,87	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,89	7,89	-

Tabla II.4.3. Análisis químico mediante EDX, en CP a los 28 días de hidratación.

% óxidos	Geles CSH	Alita	Portlandita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,36±0,07	6,71±0,47	-
SiO <sub>2</sub>	30,76±0,16	23,98±1,94	-
CaO	63,87±0,09	69,31±1,32	100
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,08	2,89	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,92	10,33	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,74	3,57	-

Tabla II.4.4. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en pastas de cemento patrón curadas a 180 días.

% óxidos	Geles CSH	Alita	Portlandita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,55±0,43	7,79±1,49	-
SiO <sub>2</sub>	32,51±1,52	23,63±1,56	-
CaO	64,94±0,81	68,58±1,27	100
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,00	2,90	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,47	8,80	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,75	3,03	-

Tabla II.4.5. Análisis químico mediante EDX, en cemento patrón curado a 360 días.

% óxidos	Geles CSH	Alita	Portlandita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,70±0,57	2,81±0,57	-
MgO	-	2,36±0,38	-
SiO <sub>2</sub>	31,13±1,77	13,75±1,79	-
CaO	64,17±1,22	81,08±1,53	100
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,06	5,90	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,65	28,85	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,62	4,89	-

Tabla II.4.6. Análisis químico mediante EDX de CP+10% LPC1 a 1 día de reacción.

% óxidos	Geles CSH	Alita	Portlandita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,62±0,51	4,64±0,39	-
SiO <sub>2</sub>	30,11±1,04	26,11±1,17	-
CaO	62,27±0,18	69,25±1,33	100
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,07	2,65	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,17	14,92	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,95	5,63	-

Tabla II.4.7. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en pastas de cemento patrón + 10% lodo calcinado a 700°C durante 2 horas, curadas a 7 días.

% óxidos	Geles CSH	Hidrotalcita	Alita	Portlandita
MgO	-	6,06±0,07	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,31±0,44	4,88±0,21	4,83±0,27	-
SiO <sub>2</sub>	28,57±0,58	32,20±0,74	24,15±1,22	-
CaO	63,12±0,18	56,86±0,92	71,02±1,53	100
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,21	1,77	2,94	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,60	11,65	14,70	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,44	6,60	5,00	-

Tabla II.4.8. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en cemento patrón + 10% lodo calcinado a 700°C durante 2 horas curado a 28 días.

% óxidos	Geles CSH	Alita	HT	Aluminatos
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,31±0,34	2,45±0,61	3,77±0,27	20,94±0,13
MgO	-	-	5,30±1,22	-
SiO <sub>2</sub>	31,26±1,44	22,42±1,36	23,65±1,76	3,87±1,47
CaO	60,41±1,08	75,13±0,33	67,28±1,69	75,19±1,63
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,93	3,35	2,84	19,43
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,27	30,67	17,85	3,59
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,76	9,15	6,27	0,18

Tabla II.4.9. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en pastas de CP+10% LPC1 a 180 días.

% óxidos	Geles CSH	Alita	CH	HT	Aluminatos Laminare	Aluminatos Fibrósos
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,74±0,79	2,51±0,77	-	11,88±0,35	21,97±0,82	15,84±0,97
MgO	1,40±0,52	-	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	32,47±1,28	28,79±1,46	-	16,30±1,26	-	-
CaO	62,39±1,14	68,70±0,92	100	71,82±1,59	78,03±0,93	84,16±0,99
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,92	2,39	-	4,41	-	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,68	27,37	-	6,05	3,55	5,31
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,68	11,47	-	1,37	-	-

Tabla II.4.10. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en CP+10% LPC1 a los 360 días de curado.

% óxidos	Geles CSH	Alita	CH	HT
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,27±0,38	2,87±0,36	-	7,70±0,58
SiO <sub>2</sub>	29,45±1,52	29,87±1,46	-	22,66±1,04
CaO	64,28±0,95	67,26±0,74	100	69,64±1,36
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,18	2,25	-	3,07
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,25	23,44	-	9,04
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,70	10,41	-	2,94

Tabla II.4.11. Análisis químico mediante EDX, en cemento patrón + 20% LPC1 curado a 1 día.

% óxidos	Geles CSH	Hidrotalcita	CH	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,05±0,11	5,88±0,59	-	7,18±0,23
MgO	-	7,61±0,22	-	-
SiO <sub>2</sub>	35,42±1,06	24,48±1,06	-	23,99±0,54
CaO	57,53±1,23	62,03±0,87	100	68,83±0,38
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,62	2,53	-	2,87
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,13	10,55	-	9,59
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,02	4,16	-	3,34

Tabla II.4.12. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en pastas de CP+20% LPC1, curadas durante 7 días.

% óxidos	Aluminato	Hidrotalcita	CH	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,74±0,71	6,24±0,82	-	1,97±0,20
MgO	-	7,44±0,54	-	-
SiO <sub>2</sub>	11,46±0,11	26,73±1,22	-	28,57±0,41
CaO	69,80±0,84	59,59±1,77	100	69,46±0,62
CaO/SiO <sub>2</sub>	6,09	2,23	-	2,43
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,72	9,55	-	35,26
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,61	4,28	-	14,50

Tabla II.4.13. Análisis químico mediante EDX en pastas de cemento patrón con la adición del 20% lodo LPC1, curadas a 28 días.

% óxidos	Geles CSH	Aluminato	CH	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,80±0,71	16,31±0,43	-	7,18±0,53
SiO <sub>2</sub>	36,35±1,18	4,56±0,13	-	21,99±0,14
CaO	55,85±1,95	79,13±0,96	100	70,83±0,83
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,54	17,35	-	3,22
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,16	4,85	-	9,86
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,66	0,28	-	3,06

Tabla II.4.14. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en CP+20% LPC1, a los 180 días de reacción.

% óxidos	Geles CSH	Aluminato	CH	Hidrotalcita	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,46±0,71	17,81±0,92	-	13,68±0,88	7,06±1,19
MgO	-	-	-	16,76±0,53	-
SiO <sub>2</sub>	25,32±1,18	-	-	26,68±1,74	24,45±0,63
CaO	67,22±1,95	82,19±1,64	100	42,88±1,19	68,49±1,49
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,65	-	-	1,61	2,80
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,01	4,61	-	3,13	9,70
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,39	-	-	1,95	3,46

Tabla II.4.15. Análisis químico mediante EDX, en las pastas con 20% lodo calcinado a 700°C durante 2 horas, a la edad de curado de 360 días.

% óxidos	Geles CSH	Aluminato	CH	Hidrotalcita	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,80±0,71	29,10±0,53	-	4,16±0,72	6,65±1,04
MgO	-	-	-	8,12±0,66	-
SiO <sub>2</sub>	36,35±1,18	0,24±0,08	-	37,83±1,82	26,40±0,96
CaO	55,85±1,95	70,66±1,29	100	49,89±1,71	66,95±1,55
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,54	-	-	1,32	2,54
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,16	2,43	-	11,99	10,07
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,66	-	-	9,09	3,97

Tabla II.4.16. Análisis químico por EDX de pastas CP+10% LPC2, a 1 día.

% óxidos	Geles CSH	Hidrotalcita	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,29±0,18	6,96±0,27	3,17±0,06
MgO	-	8,63±0,06	-
SiO <sub>2</sub>	30,45±0,59	24,75±1,34	26,34±0,52
CaO	62,26±0,44	59,66±0,55	70,49±1,07
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,04	2,41	2,68
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,54	8,57	22,24
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,18	3,56	8,31

Tabla II.4.17. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en cemento patrón con la adición del 10% lodo LPC2, curado 7 días.

% óxidos	Geles CSH	HT	CH	Alita	Aluminato
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,21±0,38	5,15±0,32	-	1,86±0,61	22,86±0,31
MgO	-	8,57±0,09	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	28,96±0,78	23,09±0,77	-	18,87±0,26	11,73±0,39
CaO	65,83±0,66	63,19±0,65	100	79,27±1,15	65,41±1,04
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,27	2,74	-	4,20	5,58
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,64	12,27	-	42,62	2,86
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,56	4,48	-	10,15	0,51

Tabla II.4.18. Análisis químico mediante EDX de las pastas CP+10% LPC2 a 180 días de curado.

% óxidos	Geles CSH	Alita	CH	HT
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,27±0,39	2,13±0,34	-	2,84±1,07
MgO	-	-	-	1,90±0,32
SiO <sub>2</sub>	30,19±1,36	23,32±1,45	-	28,16±1,28
CaO	66,54±1,81	74,55±1,89	100	67,10±1,46
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,20	3,20	-	2,38
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,35	35,00	-	23,63
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,23	10,95	-	9,92

Tabla II.4.19. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en pastas de cemento patrón con la adición del 10% lodo calcinado a 700°C durante 5 horas, sometidas a un curado de 360 días.

% óxidos	Alita	Agregado	CH	HT
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,71±0,27	4,43±0,68	-	2,91±0,66
MgO	2,23±0,08	-	-	9,49±0,09
SiO <sub>2</sub>	21,60±0,48	25,71±0,76	-	37,43±1,12
CaO	74,45±1,32	69,86±1,77	100	50,17±1,29
CaO/SiO <sub>2</sub>	3,45	2,72	-	1,34
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,54	15,77	-	17,24
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,63	5,80	-	12,86

Tabla II.4.20. Análisis químico mediante EDX de las pastas CP+20% LPC2 a 1 día de reacción.

% óxidos	Geles CSH	CH	HT	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,93±0,52	-	7,07±0,24	2,69±0,34
MgO	-	-	12,85±0,13	-
SiO <sub>2</sub>	32,45±1,68	-	38,53±0,33	24,93±0,67
CaO	60,62±1,17	100	41,55±0,21	72,38±0,28
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,87	-	1,08	2,90
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,75	-	5,88	26,91
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,68	-	5,45	9,27

Tabla II.4.21. Análisis químico mediante EDX, en pastas de CP+20% LPC2, curadas a 7 días.

% óxidos	Geles CSH	CH	Aluminatos	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,54±1,02	-	23,43±0,11	3,36±0,11
SiO <sub>2</sub>	29,47±1,38	-	17,92±0,76	27,58±0,44
CaO	64,99±1,63	100	58,65±0,63	69,06±0,98
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,21	-	2,50	3,27
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,73	-	20,55	2,50
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,32	-	8,21	0,76



Tabla II.4.22. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en cemento patrón + 20% lodo LPC2, a 28 días de hidratación.

% óxidos	Geles CSH	Aluminato	CH	HT	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,34±0,67	21,16±1,14	-	3,68±0,27	-
MgO	-	-	-	8,01±1,03	-
SiO <sub>2</sub>	34,58±1,83	16,25±0,25	-	39,94±1,26	24,75±0,08
CaO	59,08±1,51	62,59±1,98	100	48,37±1,22	75,25±0,45
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,71	3,85	-	1,21	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,32	2,96	-	13,14	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,45	0,77	-	10,85	3,04

Tabla II.4.23. Análisis químico mediante EDX del CP+20% LPC2 curado a 180 días.

% óxidos	Geles CSH	Aluminato	CH	HT	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,57±0,76	18,72±1,06	-	4,57±0,78	-
MgO	-	-	-	9,57±1,11	-
SiO <sub>2</sub>	30,74±1,12	8,37±0,73	-	40,20±1,49	25,95±1,94
CaO	62,69±1,93	72,91±1,47	100	45,66±1,18	74,05±1,52
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,05	8,71	-	1,14	2,85
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,58	3,89	-	9,99	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,68	0,45	-	8,80	

Tabla II.4.24. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en pastas de cemento patrón con la adición del 20% del lodo calcinado a 700°C durante 5 horas, después de un curado de 360 días.

% óxidos	Geles CSH	Aluminato	CH	HT	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,04±0,92	27,92±0,61	-	4,53±0,36	1,14±0,36
MgO	-	-	-	9,57±1,04	-
SiO <sub>2</sub>	31,56±1,64	4,63±0,29	-	35,42±1,76	27,82±1,46
CaO	61,40±1,78	67,45±1,16	100	50,48±1,52	71,04±1,98
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,95	14,57	-	1,43	2,55
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,72	2,42	-	11,14	62,32
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,48	0,17	-	7,82	24,40

Tabla II.4.25. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en pastas de cemento patrón + 10% LPC3, a 1 día.

% óxidos	CH	Geles	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	10,14±0,16	-
SiO <sub>2</sub>	-	34,65±0,17	20,72±0,32
CaO	100	55,21±0,23	79,28±0,32
CaO/SiO <sub>2</sub>	-	1,59	3,83
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	5,44	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3,42	-

Tabla II.4.26. Análisis químico mediante EDX, en pastas de CP+10% LPC3, curadas durante 7 días.

% óxidos	CH	Geles CSH	Aluminatos	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	8,98±0,37	21,14±0,51	2,04±0,12
SiO <sub>2</sub>	-	34,59±0,72	14,35±0,84	33,56±0,52
CaO	100	56,43±0,69	64,51±1,23	64,40±0,94
CaO/SiO <sub>2</sub>	-	1,63	4,50	1,92
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	6,28	3,05	31,57
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3,85	0,68	16,45

Tabla II.4.27. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en pastas con adición del 10% lodo calcinado a 750°C durante 2 horas, a la edad de 28 días.

% óxidos	CH	Hidrotalcita	Alita	Aluminato
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	6,33±1,04	-	29,96±0,73
MgO	-	6,58±0,67	-	-
SiO <sub>2</sub>	-	29,81±0,54	29,93±0,70	-
CaO	100	57,28±0,26	70,07±0,40	70,04±0,73
CaO/SiO <sub>2</sub>	-	1,92	2,34	
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	9,05	-	2,34
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	4,71	-	-

Tabla II.4.28. Análisis químico mediante EDX en pastas de CP+10% LPC3 a 180 días.

% óxidos	CH	Hidrotalcita	Alita	Aluminato
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	6,93±1,14	5,95±0,98	21,19±0,73
MgO	-	17,92±0,67	-	-
SiO <sub>2</sub>	-	32,39±0,54	26,03±1,54	-
CaO	100	42,76±1,26	68,02±1,48	78,81±0,73
CaO/SiO <sub>2</sub>	-	1,32	2,61	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	6,17	11,43	3,72
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	4,67	2,61	-

Tabla II.4.29. Análisis químico mediante EDX en pastas de CP+10% LPC3, curadas a 360 días.

% óxidos	CH	Hidrotalcita	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3,87±1,14	5,20±1,07
MgO	-	19,33±0,78	-
SiO <sub>2</sub>	-	32,93±0,92	30,19±1,78
CaO	100	43,87±1,14	64,61±2,37
CaO/SiO <sub>2</sub>	-	1,33	2,14
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	11,34	12,43
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	8,51	5,81

Tabla II.4.30. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en cemento patrón+20% lodo calcinado a 750°C durante 2 horas, curado durante 1 día.

% óxidos	Hidrotalcita	Geles CSH	Alita	CH	Aluminato
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,46±0,77	5,38±0,72	-	-	26,62±0,61
MgO	7,67±0,87	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	25,93±1,86	38,69±0,14	23,96±0,91	-	10,28±0,94
CaO	60,94±1,27	55,93±1,27	76,04±0,91	100	63,10±1,33
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,35	1,45	3,17	-	6,14
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,16	10,40	-	-	2,37
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,75	7,19	-	-	0,39

Tabla II.4.31. Análisis químico mediante EDX, en CP+20% LPC3, después de 7 días de reacción.

% óxidos	Geles CSH	Alita	CH	Aluminato
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,26±0,16	1,85±0,13	-	14,02±0,07
SiO <sub>2</sub>	34,41±0,41	22,34±0,58	-	8,69±0,67
CaO	60,33±0,61	75,81±0,77	100	77,29±1,54
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,75	3,39	-	8,89
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,47	40,98	-	5,51
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,54	12,08	-	0,62

Tabla II.4.32. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en cemento patrón+20% lodo LPC3, a los 28 días de reacción.

% óxidos	HT (1)	HT (2)	Alita	CH	Aluminatos
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,31±0,26	15,52±0,18	1,89±0,02	-	22,45±0,44
MgO	2,12±0,11	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	24,83±1,23	16,15±0,16	22,50±0,48	-	10,65±1,33
CaO	66,74±0,80	68,33±0,02	75,61±0,93	100	66,90±1,41
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,69	4,23	3,36	-	6,28
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,58	4,40	40,01	-	2,98
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,94	1,04	11,90	-	0,47

Tabla II.4.33. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en cemento patrón+20% lodo calcinado a 750°C durante 2 horas, a un tiempo de curado de 180 días.

% óxidos	CH	Aluminato	Alita	Hidrotalcita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	23 00±0,73	4,02±1,11	5,28±0,93
MgO	-	-	-	6,27±1,19
SiO <sub>2</sub>	-	-	27,60±1,23	39,46±1,02
CaO	100	77,00±0,73	68,38±0,98	48,99±1,27
CaO/SiO <sub>2</sub>	-	-	2,48	1,24
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3,35	17,01	9,28
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	6,87	7,47

Tabla II.4.34. Análisis químico mediante EDX en pastas de CP+20% LPC3, curadas a 360 días.

% óxidos	Agregado	Aluminato	Alita	Hidrotalcita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,30±0,66	24,21±0,12	3,62±1,06	4,54±0,77
MgO	2,04±0,08	-	-	6,02±1,07
SiO <sub>2</sub>	32,35±1,69	-	25,86±1,44	38,85±0,52
CaO	58,33±1,23	75,79±1,64	70,52±0,98	50,59±1,34
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,80	-	2,73	1,30
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,99	3,13	19,48	11,14
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,43	-	7,14	8,56

Tabla II.4.35. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en cemento patrón+10% lodo calcinado a 750°C durante 5 horas, edad 1 día.

% óxidos	Hidrotalcita	Alita	CH	Geles CSH
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,62±0,29	-	-	9,18±0,31
MgO	9,14±0,36	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	24,67±0,91	31,77±0,38	-	30,35±1,76
CaO	61,57±0,98	68,22±0,38	100	60,47±1,06
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,50	2,15	-	1,99
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,33	-	-	6,59
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,34	-	-	3,31

Tabla II.4.36. Análisis químico mediante EDX en pastas de CP+10% LPC4, curadas durante 7 días.

% óxidos	Geles CSH	Alita	CH	Aluminato
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,55±0,26	1,42±0,18	-	23,96±0,37
SiO <sub>2</sub>	35,32±0,72	24,31±0,66	-	-
CaO	60,13±0,43	74,27±0,45	100	76,04±0,37
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,70	3,06	-	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,22	52,30	-	3,17
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,76	17,12	-	-

Tabla II.4.37. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en pastas de cemento con la adición del 10% de lodo calcinado a 750°C durante 5 horas, a 28 días de reacción.

% óxidos	Hidrotalcita	Alita	CH	Aluminato
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,96±0,14	1,85±0,02	-	26,29±0,35
MgO	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	17,76±0,21	24,64±0,11	-	-
CaO	67,28±0,98	73,50±0,11	100	73,71±0,35
CaO/SiO <sub>2</sub>	3,79	2,98	-	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,50	39,62	-	2,80
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,19	13,29	-	-

Tabla II.4.38. Análisis químico mediante EDX de CP+10% LPC4, a los 180 días de reacción.

% óxidos	Agregados	Aluminato	Alita	CH	Hidrotalcita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	16,60±0,47	4,88±1,04	-	7,14±0,92
MgO	-	-	-	-	5,32±0,65
SiO <sub>2</sub>	31,73±0,94	7,21±0,15	25,53±1,56	-	34,86±1,32
CaO	68,27±0,79	76,19±0,72	69,59±1,83	100	52,67±1,86
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,15	10,57	2,73	-	1,51
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	4,59	14,26	-	7,38
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,43	5,23	-	4,88

Tabla II.4.39. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en pastas con la adición del 10% de LPC4, curadas durante 360 días.

% óxidos	Agregado	Aluminato	Alita	CH
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,36±1,12	21,64±0,56	4,87±0,97	-
MgO	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	23,94±1,47	4,02±0,08	20,32±1,08	-
CaO	69,70±1,83	74,34±0,66	74,81±1,42	100
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,91	18,49	3,68	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,96	3,44	15,36	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,76	0,19	4,17	-

Tabla II.4.40. Análisis químico mediante EDX, en CP+20% LPC4, edad 1 día.

% óxidos	Hidrotalcita	Geles	Alita	CH
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,66±0,29	8,57±0,88	-	-
MgO	9,12±0,43	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	29,61±0,61	32,25±0,57	29,90±1,03	-
CaO	54,61±0,92	59,18±1,05	70,10±1,03	100
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,84	1,84	2,34	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,20	6,91	-	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,45	3,76	-	-

Tabla II.4.41. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en pastas de cemento patrón con la adición del 20% de LPC4 a 7 días de curado.

% óxidos	Hidrotalcita	Aluminato	Alita	CH
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,42±0,22	29,30±0,48	2,83±0,06	-
MgO	9,81±0,07	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	27,56±0,58	7,44±0,25	21,54±0,75	-
CaO	57,21±0,35	63,26±0,69	75,63±1,15	100
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,08	8,50	3,51	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,56	2,16	26,72	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,08	0,25	7,61	-

Tabla II.4.42. Análisis químico mediante EDX de CP+20% LPC4, a la edad de curado de 28 días.

% óxidos	Hidrotalcita	Alita	CH
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,52±0,65	4,58±0,28	-
MgO	4,91±0,09	21,86±0,15	-
SiO <sub>2</sub>	34,17±0,16	21,86±0,15	-
CaO	55,40±0,28	73,56±0,85	100
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,62	3,37	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,04	16,06	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,19	4,77	-

Tabla II.4.43. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en pastas de cemento patrón+20% lodo calcinado a 750°C durante 5 horas, a los 180 días de reacción.

% óxidos	Agregado	Aluminatos	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,20±0,63	20,92±0,43	6,67±1,21
SiO <sub>2</sub>	17,92±1,84	-	31,62±0,99
CaO	78,88±0,59	79,08±0,73	61,71±1,03
CaO/SiO <sub>2</sub>	4,40	-	1,95
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,65	3,78	9,25
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,60	-	4,74

Tabla II.4.44. Análisis químico mediante EDX de CP+20% LPC4 a 360 días de curado.

% óxidos	Agregados	Aluminatos	Alita	HT
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,34±1,03	25,36±0,58	4,32±0,76	7,18±0,21
MgO	-	-	-	10,46±0,78
SiO <sub>2</sub>	34,27±1,99	2,85±0,06	29,07±1,17	24,96±0,84
CaO	60,39±0,72	71,79±1,27	66,61±1,63	57,40±1,62
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,76	25,19	2,29	2,30
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,31	2,83	15,42	7,99
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,42	0,11	6,73	3,48

Tabla II.4.45. Análisis químico mediante EDX en las pastas de CP+10% LPC5 a 1 día de reacción.

% óxidos	Aluminatos	Agregados	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,25±0,80	3,15±0,12	-
SiO <sub>2</sub>	13,16±0,63	23,89±0,37	25,44±0,82
CaO	55,59±0,16	72,96±1,03	74,56±0,82
CaO/SiO <sub>2</sub>	4,22	3,05	2,93
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,78	23,16	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42	7,58	-



Tabla II.4.46. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en pastas de cemento patrón con adición del 10% LPC5, curadas a 7 días.

% óxidos	CH	Aluminatos	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	28,88±0,32	3,74±0,14
SiO <sub>2</sub>	-	7,78±0,06	29,63±0,83
CaO	100	63,34±1,09	66,63±0,69
CaO/SiO <sub>2</sub>	-	8,14	2,25
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,19	17,82
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,27	7,92

Tabla II.4.47. Análisis químico mediante EDX en CP+10% LPC5, a los 28 días de reacción.

% óxidos	CH	Agregado	Alita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3,14±0,06	-
SiO <sub>2</sub>	-	22,78±0,94	27,57±0,47
CaO	100	74,08±1,16	72,43±0,47
CaO/SiO <sub>2</sub>	-	3,25	2,63
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	23,59	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	7,25	-

Tabla II.4.48. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en las pastas con un 10% de lodo calcinado a 800°C durante 2 horas, a 180 días.

% óxidos	CH	Agregado	Alita Fibrosa	Alita Laminar
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3,54±0,63	3,06±0,24	-
MgO	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	-	28,14±1,12	25,51±1,53	25,76±1,22
CaO	100	68,32±0,94	71,43±1,18	74,24±1,42
CaO/SiO <sub>2</sub>	-	2,43	2,80	2,88
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	19,30	23,34	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	7,95	8,34	-

Tabla II.4.49. Análisis químico mediante EDX en CP+10% LPC5 a un tiempo de curado de 360 días.

% óxidos	CH	Agregado	Alita	Aluminato
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	6,71±0,77	4,39±0,77	19,07±0,28
MgO	-	0,89±0,25	1,18±0,09	-
SiO <sub>2</sub>	-	34,49±1,35	30,90±1,46	11,17±1,31
CaO	100	57,91±1,58	63,53±1,68	69,76±1,28
CaO/SiO <sub>2</sub>	-	1,68	2,06	6,25
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	8,63	14,47	3,66
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	5,14	7,04	0,59

Tabla II.4.50. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en pastas de cemento patrón con la adición del 20% de LPC5 a 1 día de reacción.

% óxidos	Agregados	Aluminatos	Alita	CH
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,37±1,28	24,11±0,39	8,48±0,22	-
SiO <sub>2</sub>	14,07±0,33	10,73±0,61	25,56±1,13	-
CaO	76,56±1,11	65,16±0,82	65,96±1,08	100
CaO/SiO <sub>2</sub>	5,44	6,07	2,58	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,17	2,70	7,78	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,50	0,45	3,01	-

Tabla II.4.51. Análisis químico mediante EDX en CP+20% LPC5, a una edad de curado de 7 días.

% óxidos	Alita	Hidrotalcita
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3,73±0,23
MgO	-	8,13±0,16
SiO <sub>2</sub>	25,38±0,77	29,55±0,56
CaO	74,62±0,77	58,59±0,78
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,94	1,98
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	15,71
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	7,92

Tabla II.4.52. Análisis químico mediante EDX de CP+20% LPC5 a los 28 días de reacción.

% óxidos	Agregados	Aluminatos	Alita	Hidrotalcita	CH
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,44±0,08	24,26±0,56	-	3,57±0,18	-
MgO	-	-	-	6,63±0,29	-
SiO <sub>2</sub>	38,82±0,57	-	23,44±1,32	26,94±0,74	-
CaO	55,74±1,25	75,74±0,56	76,56±1,32	62,86±0,42	100
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,44	-	3,27	2,33	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,25	3,12	-	17,61	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,14	-	-	7,55	-

Tabla II.4.53. Análisis químico mediante energías dispersivas de rayos X, en pastas de CP con la adición del 20% de LPC5, 180 días de curado.

% óxidos	Agregados	Aluminatos	Alita	CH
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,51±1,08	22,16±0,56	-	-
MgO	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	33,30±0,94	-	18,55±1,32	-
CaO	61,19±1,12	77,84±0,56	81,45±1,32	100
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,84	-	4,39	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,11	3,51	-	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,04	-	-	-

Tabla II.4.54. Análisis químico mediante EDX en CP+20% LPC5 a los 360 días de reacción.

% óxidos	Agregados	Aluminatos	Alita	CH
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,29±1,18	33,60±0,49	4,62±0,25	-
MgO	3,26±0,73	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	29,48±0,84	2,95±0,17	23,16±0,83	-
CaO	60,97±1,46	63,46±1,93	72,22±1,46	100
CaO/SiO <sub>2</sub>	2,07	21,51	3,12	-
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,69	1,89	15,63	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,69	0,09	5,01	-